

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



**Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών του Τμήματος
Βιοχημείας και Βιοτεχνολογίας**

**«ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ – ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΚΑΙ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ»**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Μελέτη του ρόλου των μικροπλαστικών στην
αποδόμηση του μυκητοκτόνου Pyraclostrobin στο
έδαφος»**

Διονύσιος Τσιαφούλης

Λάρισα

2023

***Μελέτη του ρόλου των μικροπλαστικών στην αποδόμηση του μυκητοκτόνου
Pyraclostrobin στο έδαφος.***

***Study of the role of microplastics in the soil degradation of the fungicide,
Pyraclostrobin.***

ΜΕΛΗ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

Καρπούζας Δημήτριος

Καθηγητής Περιβαλλοντικής Μικροβιολογίας και Βιοτεχνολογίας, Τμήματος Βιοχημείας και Βιοτεχνολογίας, Πανεπιστημίου Θεσσαλίας

Βασιλειάδης Σωτήριος

Επίκουρος Καθηγητής Μοριακής Μικροβιακής Οικολογίας – Γονιδιωματικής, Τμήματος Βιοχημείας και Βιοτεχνολογίας, Πανεπιστημίου Θεσσαλίας

Καλλιόπη Παπαδοπούλου

Καθηγήτρια Βιοτεχνολογίας Φυτών, Τμήματος Βιοχημείας και Βιοτεχνολογίας, Πανεπιστημίου Θεσσαλίας

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα εργαστήρια του τμήματος Βιοχημείας και Βιοτεχνολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στην Λάρισα.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες πρωτίστως στον επιβλέποντα καθηγητή μου, κύριο Δημήτριο Καρπούζα, καθηγητή και πρόεδρο του τμήματος Βιοχημείας και Βιοτεχνολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, ο οποίος μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με την συγκεκριμένη εργασία, καθώς επίσης και για την επίβλεψη, την καθοδήγηση και την βοήθεια που μου πρόσφερε σε όλη τη διάρκεια της διεξαγωγής αυτής της εργασίας.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω και στην υποψήφια διδάκτορα Ελένη Λάμπρου για την άριστη συνεργασία και την συνεχή βοήθεια της. Η επιστημονική της καθοδήγηση, η υπομονή της και οι γόνιμες παρατηρήσεις της υπήρξαν καταλυτικές και αποτέλεσαν πολύτιμη βοήθεια για την ολοκλήρωση της μελέτης μου..

Τέλος, αφιερώνω την παρούσα εργασία σε όλους αυτούς που με τον τρόπο τους με στήριξαν και με βοήθησαν να ολοκληρώσω αυτόν τον κύκλο σπουδών και εύχομαι να έχω γίνει παράδειγμα προς μίμηση στα παιδιά μου, δείχνοντάς τους τη σημαντικότητα της διεκπεραίωσης αυτών που αναλαμβάνουν.

Πίνακας περιεχομένων

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	7
ABSTRACT	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ - Εισαγωγή	9
1.1. Τα πλαστικά και τα μικροπλαστικά	9
1.2. Πηγές εισροής πλαστικών και μικροπλαστικών στο περιβάλλον.....	11
1.2.1. Συνθετικά πλαστικά.....	12
1.2.2. Βιοδιασπώμενα πλαστικά	12
1.3. Επιπτώσεις των μικροπλαστικών στο περιβάλλον.....	13
1.3.1. Ρύπανση των θαλάσσιων οικοσυστημάτων με μικροπλαστικά	14
1.3.2. Ρύπανση των εδαφών με μικροπλαστικά.....	15
1.4. Επιπτώσεις των μικροπλαστικών στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους	17
1.5. Επιπτώσεις των μικροπλαστικών στους μικροοργανισμούς του εδάφους	17
1.6. Pyraclostrobin	18
1.6.1. Χρήσεις και μηχανισμός δράσης.....	18
1.6.2. Τοξικότητα	18
1.6.3. Περιβαλλοντική τύχη και συμπεριφορά	19
1.6.4. Υπολειμματικότητα, βιοαποδόμηση και μεταβολισμός pyraclostrobin	19
1.7. Αλληλεπιδράσεις των μικροπλαστικών με οργανικούς ρύπους	20
1.7.1. Οργανικοί ρύποι	20
1.7.2. Μηχανισμοί προσρόφησης	21
1.8. Σκοπός του πειράματος	22

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ - Υλικά και μέθοδοι.....	23
2.1. Δείγματα εδάφους και πειραματικός σχεδιασμός	23
2.2. Εφαρμογή πλαστικών στο έδαφος.....	23
2.2.1. Low Density PolyEthylene	23
2.2.2. Starch based plastics	24
2.2.3.PBAT	24
2.3. Πειραματική διαδικασία	25
2.3.1. Δείγματα εδάφους και πειραματικός σχεδιασμός	25
2.3.2. Προσδιορισμός υγρασίας του εδάφους	25
2.3.3. Προσδιορισμός της υδατοχωρητικότητας του εδάφους	26
2.3.4. Περιγραφή πειράματος	27
2.3.5. Προσδιορισμός αποδόμησης του pyraclostrobin στο έδαφος	29
2.4. Μέθοδος ανάλυσης υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC)	30
2.4.1. Πρότυπη καμπύλη	30
2.4.2. Επεξεργασία αποτελεσμάτων και υπολογισμός χρόνου ημιζωής.....	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ - Αποτελέσματα	33
3.1. Αποδόμηση και μεταβολισμός του pyraclostrobin στο έδαφος.....	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ - Συμπεράσματα	37
Βιβλιογραφία.....	39

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Παγκοσμίως, η ρύπανση με πλαστικά αποτελεί μείζον περιβαλλοντικό πρόβλημα. Η παραγωγή πλαστικών έχει αυξηθεί εκθετικά από τότε που εφευρέθηκε για πρώτη φορά στις αρχές του εικοστού αιώνα, ενώ η αντοχή του σε βιοτικές και αβιοτικές διεργασίες στο περιβάλλον έχει δημιουργήσει σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα στα υδάτινα και εδαφικά οικοσυστήματα. Τα πλαστικά, καταλήγουν στα γεωργικά εδάφη με ποικίλους τρόπους, όπως για παράδειγμα, με την χρήση μεμβρανών εδαφοκάλυψης, μέσω άρδευσης με επεξεργασμένα απόβλητα, μέσω των επικαλύψεων των σπόρων και των λιπασμάτων, γεγονός που μεγαλώνει τον κίνδυνο δημιουργίας και συσσώρευσης μικροπλαστικών. Πέραν των προβλημάτων που δημιουργούν με την παρουσία τους στο εδαφικό οικοσύστημα, τα μικροπλαστικά μπορούν να δεσμεύσουν στην επιφάνειά τους οργανικούς ρύπους, όπως τα γεωργικά φάρμακα, και έχουν τη δυνατότητα να αλληλοεπιδρούν μαζί τους όταν βρεθούν στο έδαφος. Έτσι, τα μικροπλαστικά δύναται να μειώσουν τη βιοδιαθεσιμότητα αυτών των οργανικών ρύπων στο περιβάλλον του εδάφους και ως εκ τούτου να μειώσουν την επίδρασή τους στο οικοσύστημα του εδάφους. Ο κύριος σκοπός της παρούσας μελέτης ήταν η διερεύνηση της επίδρασης διαφόρων πλαστικών στην αποδόμηση του μυκητοκτόνου Pyraclostrobin στο έδαφος. Αξιολογήθηκε η επίδραση συνθετικών πλαστικών (LDPE) αλλά και βιοαποδομήσιμων πλαστικών όπως PBAT και Starch-based. Συνολικά τα αποτελέσματα μας έδειξαν μια μικρή αλλά μη σημαντική επιβράδυνση της αποδόμησης του pyraclostrobin που ήταν υψηλότερη στα εδάφη παρουσία μίγματος των 3 διαφορετικών ειδών μικροπλαστικών.

Λέξεις-κλειδιά: μικροπλαστικά, pyraclostrobin, αποδόμηση, έδαφος

ABSTRACT

Plastic pollution has become a major environmental concern worldwide. Since their invention in the early 20th century, plastic production has grown exponentially, causing environmental problems in aquatic ecosystems and farmland. Plastics enter agricultural soils through various routes, such as soil mulching, irrigation with treated wastewater, and seed and fertilizer coatings. This increases the risk of microplastics forming and accumulating in soils. In soil microplastics can facilitate the adsorption of organic pollutants, such as pesticides, and potentially interact with them in soil. This interaction may reduce the bioavailability of organic pollutants in soil and minimize their impact on the soil ecosystem. The main objective of this study was to investigate the degradation of the fungicide pyraclostrobin in soils where biodegradable and conventional microplastics had been applied. The results showed that the application of microplastics resulted in a minor retardation in the degradation of Pyraclostrobin especially in the soil which was treated with the mixture of plastics.

Keywords: microplastics, pyraclostrobin, soil, degradation

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

- ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο έντονος και αυξανόμενος βιομηχανικός και οικονομικός ανθρώπινος παρεμβολισμός επιβαρύνει το περιβάλλον και απειλεί την υγεία τόσο των ανθρώπων όσο και όλων των έμβιων οργανισμών του πλανήτη μας. Έτσι, ενώ τα προηγούμενα χρόνια οι επιστήμονες έκρουαν τον κώδωνα του κινδύνου για σοβαρή περιβαλλοντική ρύπανση, της οποίας οι συνέπειες θα είναι δραματικές, δυστυχώς στις μέρες οι προβλέψεις αυτές γίνονται πλέον πραγματικότητα. Η διάλυση των οικοσυστημάτων γίνεται ραγδαία, και η κλιματική αλλαγή είναι πια ανεξέλεγκτη. Η προστασία του περιβάλλοντος κρίνεται πλέον επιτακτική, σε συνδυασμό με την εξάλειψη των κύριων πηγών ρύπανσης.

Τα πλαστικά θεωρούνται από τις βασικότερες πηγές ρύπανσης των οικοσυστημάτων (χερσαίων και θαλάσσιων), και γι' αυτό τα τελευταία χρόνια γίνονται στοχευμένες προσπάθειες μείωσης της χρήσης τους. Μία από αυτές τις προσπάθειες είναι η μείωση των πλαστικών μίας χρήσης και της πλαστικής συσκευασίας, που αποτελούν σχεδόν τα 2/3 του πλαστικών αποβλήτων. Όμως, οι εξαιρετικές ιδιότητες του πλαστικού και οι δυνατότητες χρήσης του σε πολλές εφαρμογές αποτελούν «αγκάθι» στο να μειωθεί η χρήση του, ή να αντικατασταθεί σε πολλές εφαρμογές.

1.1. Τα πλαστικά και μικροπλαστικά

Τα πλαστικά είναι πολύπλοκα, υψηλού μοριακού χαρακτήρα πολυμερή που περιλαμβάνουν πανομοιότυπες και απλές δομικές μονάδες (Geyer et al., 2017). Κατηγοριοποιούνται ευρέως σε πλαστικά βιολογικής προέλευσης και πλαστικά με βάση το πετρέλαιο. Ενώ τα πρώτα αποτελούνται από μονομερή βιομάζας και τα παράγωγά της, όπως το άμυλο και το γαλακτικό οξύ, τα σύνθετα πλαστικά προέρχονται από μη ανανεώσιμες πετροχημικές ουσίες, όπως ορυκτό πετρέλαιο, φυσικό αέριο, άνθρακα και τα παράγωγά τους. Αν και τα πλαστικά με βιολογική βάση προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές, είναι σημαντικό να ειπωθεί ότι τα περισσότερα είναι λιγότερα βιοαποδομήσιμα από ότι αρχικά θεωρούσαμε, πράγμα που σημαίνει ότι είναι λιγότερο φιλικά προς το περιβάλλον από ό,τι αρχικά πιστεύαμε (Walker and Rothman, 2020). Ο πιο σημαντικός περιβαλλοντικός κίνδυνος είναι τα συνθετικά πλαστικά που προέρχονται από πετρέλαιο, τα οποία είναι εξαιρετικά ανθεκτικά στη

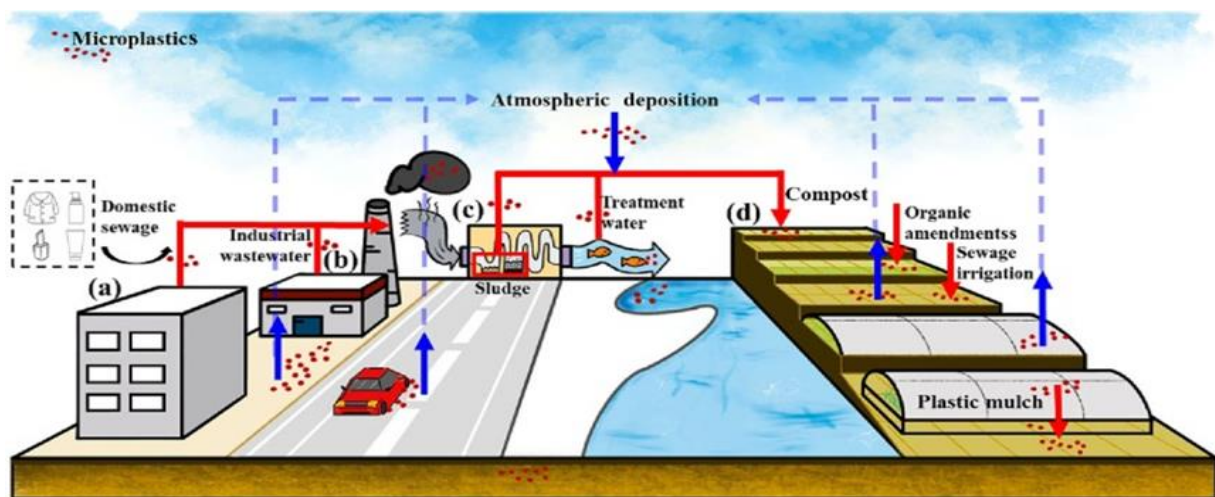
βιολογική και χημική αποδόμηση, γεγονός που τα καθιστά ιδιαίτερα έμμονα στο περιβάλλον (Brito et al., 2021, Hahladakis et al., 2018). Επιπλέον, είναι φθηνά και διαθέτουν υψηλή αντοχή σε συνδυασμό με υψηλή ελαστικότητα, επιτρέποντάς τους να διαμορφωθούν σε σχεδόν οποιοδήποτε σχήμα μέσω περιστροφής, έγχυσης, εξώθησης, συμπίεσης, εμφύσησης ή θερμοδιαμόρφωσης (Chamas et al., 2020). Η ευελιξία των πλαστικών οφείλεται στις επιθυμητές ιδιότητές τους, που τα καθιστούν χρήσιμα σε διάφορες βιομηχανίες, όπως η ιατρική, οι κατασκευές και η συσκευασία. Ωστόσο, η χημική και βιολογική αδράνεια των πλαστικών καθιστά δύσκολη την αποδόμησή τους, με αποτέλεσμα τη συσσώρευση μεγάλης ποσότητας πλαστικών απορριμμάτων και συμβάλλοντας σε περιβαλλοντικές απειλές (Thompson et al., 2009). Έτσι, η αυξανόμενη συσσώρευση πλαστικών απορριμμάτων είναι μια ανησυχητική κατάσταση, με σχεδόν 400 εκατομμύρια τόνους να παράγονται ετησίως (Chamas et al., 2020). Σύμφωνα με στατιστικά στοιχεία, μόνο το 18% ανακυκλώνεται, το 24% αποτεφρώνεται και το υπόλοιπο 58% πηγαίνει σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων ή εισέρχεται στο φυσικό περιβάλλον (Geyer et al., 2017). Με τον τρέχοντα ρυθμό ανάπτυξης, εκτιμάται ότι έως το 2050, η συσσωρευμένη ποσότητα πλαστικών απορριμμάτων στον κόσμο θα φτάσει τους 12 δισεκατομμύρια τόνους (Zheng and Suh, 2019).

Όταν εκτίθενται σε βιοτικούς (π.χ. βακτήρια, μύκητες) ή αβιοτικούς παράγοντες (π.χ. φως, καιρικές συνθήκες), τα πλαστικά απόβλητα στο φυσικό περιβάλλον γίνονται εύθραυστα με αποτέλεσμα να διασπώνται σε μικρότερα σωματίδια που ονομάζονται μικροπλαστικά (Chen et al., 2019 ; Duan et al., 2021 , Yuan et al., 2020). Τα μικροπλαστικά είναι ουσιαστικά μικρά πλαστικά θραύσματα με το μέγεθος τους να είναι μικρότερο από 5 mm (Thompson et al. (2004). Τα μικροπλαστικά ορίζονται ως συνθετικά στερεά σωματίδια ή πολυμερή με σχήμα είτε κανονικό είτε ακανόνιστο και μέγεθος που κυμαίνεται από 1 μm έως 5 mm. Η διαφορά στο μέγεθος των σωματιδίων δίνει στα πλαστικά διαφορετικά ονόματα. Όταν το μέγεθος των σωματιδίων είναι μικρότερο από 1 μm, ονομάζεται νανοπλαστικό. Παρά το μικρό του μέγεθος, το νανοπλαστικό έχει τις ίδιες ιδιότητες με το κανονικό πλαστικό, συμπεριλαμβανομένης της ανθεκτικότητας σε βιολογική και αβιοτική αποδόμηση, που του επιτρέπει να υπάρχει εδώ και αιώνες. Το μικρό του μέγεθος και η μεγάλη ειδική επιφάνεια καθιστούν εύκολη τη μεταφορά και την προσρόφηση τοξικών ουσιών όπως οργανικούς ρύπους και βαρέα μέταλλα, με αποτέλεσμα μεγαλύτερη περιβαλλοντική επιβάρυνση, πιθανά συνεργιστική τοξικότητα και ταχύτερη διασπορά των οργανικών ρύπων στο

περιβάλλον (Agría et al., 2021 ; Bhagat et al . , 2021). Επιπλέον, έχουν βρεθεί μικροπλαστικά σε ορισμένα ζώα και φυτά μέσω πολύπλοκων τροφικών αλυσίδων, αποτελώντας απειλή για την ανθρώπινη υγεία (Prata and Dias-Pereira, 2023 ; Yu et al., 2021). Επομένως, τα μικροπλαστικά θεωρούνται ως ένας επιπλέον ρύπος που απειλεί το περιβάλλον.

1.2. Πηγές εισροής πλαστικών και μικροπλαστικών στο περιβάλλον

Για να διευκρινίσουμε τις πηγές των μικροπλαστικών στο έδαφος θα πρέπει πρώτα να αναγνωρίσουμε ότι τα μικροπλαστικά κινούνται με τεράστια ευκολία στο περιβάλλον (de Souza Machado et al., 2019 ; de Souza Machado et al., 2018). Όπως φαίνεται στην Εικόνα 1, τα μικροπλαστικά μπορούν να μετακινηθούν με ευκολία μεταξύ των βασικών περιβαλλοντικών διαμερισμάτων , όπως είναι η ατμόσφαιρα, τα υδάτινα οικοσυστήματα (θαλάσσια, ποτάμια, λίμνες) και το έδαφος (Rillig and Lehmann, 2020 , Xiao et. al., 2023). Οι υπάρχουσες έρευνες έχουν εντοπίσει δύο κύριες οδούς εισόδου των μικροπλαστικών στο έδαφος: γεωργικές πρακτικές (π.χ. εδαφοκάλυψη με πλαστικά, εφαρμογή λυματολάσπης, άρδευση με την χρήση επεξεργασμένων λυμάτων) και ατμοσφαιρική εναπόθεση (Bo et al., 2023 ; Praveena et al.,2023). Συγκεκριμένα, τα μικροπλαστικά εισάγονται σε εδαφικά περιβάλλοντα κυρίως μέσω γεωργικών πρακτικών σε γεωργικές εκτάσεις αλλά και μέσω ατμοσφαιρικής εναπόθεσης. Αυτά τα μονοπάτια είναι αλληλένδετα και δεν αλληλοαποκλείονται.



Εικόνα 1: Η διασπορά των μικροπλαστικών στο περιβάλλον. Οι οδοί εισόδου των μικροπλαστικών στο έδαφος περιλαμβάνουν i) από εφαρμογές κομποστοποίησης, κάποια επαναχρησιμοποίηση υλός λυμάτων από οικιακά και βιομηχανικά λύματα που συλλέγονται σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. ii) από την εκτεταμένη χρήση γεωργικών πλαστικών επιστρωμάτων. iii) από μεταφορές, ανθρώπινες δραστηριότητες κ.λπ., εισέρχονται στον αέρα με τον άνεμο και εγκαθίστανται περαιτέρω. (Junyu Zhu, et al., 2023)

1.2.1. Συνθετικά πλαστικά

Τα πλαστικά είναι συνθετικά πολυμερή και χρησιμοποιούνται ήδη για πάνω από έναν αιώνα. Είναι ένα υλικό που αποτελείται από ένα ευρύ φάσμα οργανικών ενώσεων (συνθετικών ή ημισυνθετικών) που είναι εύκαμπτες. Τα πλαστικά παράγονται από τη μετατροπή φυσικών προϊόντων ή τη σύνθεση πρωτογενών χημικών, όπως πετρέλαιο, φυσικό αέριο ή άνθρακα (Thomson, 2009). Τα πλαστικά είναι συνήθως οργανικά πολυμερή υψηλής μοριακής μάζας, αλλά συχνά περιέχουν και άλλες ουσίες. Τα περισσότερα πλαστικά παράγονται από συνθετικές ρητίνες (πολυμερή) μέσω της βιομηχανικής διαδικασίας του πολυμερισμού. Τα πιο κοινά πλαστικά είναι τα πολυαιθυλένιο (PE), το τερεφθαλικό, πολυαιθυλένιο ή πολυεστέρας (PET) και το πολυπροπυλένιο (PP) (Koushal et al., 2014).

1.2.2. Βιοδιασπώμενα πλαστικά

Τα βιοδιασπώμενα πλαστικά είναι ένας νέος τύπος πλαστικών που μπορούν να βιοαποδομηθούν στο φυσικό περιβάλλον (Picó and Barceló, 2019). Τα πλαστικά αυτά μπορούν να αποδομηθούν σταδιακά από μικροοργανισμούς (βακτήρια, μύκητες, κ.λπ.) προς απλούστερα προϊόντα (CO₂, H₂O, CH₄ και βιομάζα), χωρίς τοξικότητα για το περιβάλλον. Ανάλογα με το βαθμό και τη φύση της βιοαποδόμησης, τα πλαστικά μπορούν να χωριστούν σε δύο τύπους: **πλήρως βιοαποδομήσιμα πλαστικά και μη πλήρως βιοαποδομήσιμα πλαστικά.**

Ο πρώτος τύπος αποτελείται από φυσικά πολυμερή όπως άμυλο, κυτταρίνη και χιτίνη ή γεωργικά προϊόντα και παράγωγά τους, όπου μέσω μικροβιακής ζύμωσης ή σύνθεσης μετατρέπονται σε αποδομήσιμα πολυμερή (Iannotti et al., 2018). Τα βιοδιασπώμενα πλαστικά μπορούν να χωριστούν χονδρικά σε τρεις κατηγορίες: μικροβιακά συνθετικά πλαστικά, φυσικά πολυμερή πλαστικά και συνθετικά βιοδιασπώμενα πλαστικά. Τα πρώτα είναι ένα είδος πολυεστέρα με αλειφατικές ενώσεις και ομάδα εστέρα ως κύρια αλυσίδα (όπως PHB), που παράγεται από μικροοργανισμούς (Belal and Farid, 2016). Τα φυσικά πολυμερή πλαστικά είναι μερικά πολυμερή που υπάρχουν στη φύση, μεταξύ των οποίων το πιο αντιπροσωπευτικό είναι αμυλώδη πλαστικά. Το άμυλο είναι ένας πολυσακχαρίτης που παράγεται από τα φυτά για την αποθήκευση ενέργειας. Το πλαστικό παράγεται με θέρμανση και ανάμειξη αμύλου με πλαστικοποιητές και είναι πλήρως αποδομήσιμο (Gere and Czigany, 2019).

Ο δεύτερος τύπος είναι βιοδιασπώμενα πλαστικά, τα οποία δεν αποδομούνται πλήρως (Picó and Barceló, 2019). Σ' αυτήν την περίπτωση, ένα φυσικό πολυμερές όπως το άμυλο συνδυάζεται με ένα συνθετικό (Thomas et al., 2012). Μέσω της προσθήκης προσθέτων, η μοριακή αλυσίδα στο πολυμερές θα καταστραφεί, γεγονός που θα οδηγήσει στη βιοδιασπασιμότητά του (Napper and Thompson, 2019). Ο συνδυασμός φυσικών και συνθετικών συστατικών περιλαμβάνει ανάμειξη σε κατάσταση διαλύματος, συμπολυμερισμό μονομερών σε σύστημα μικτής διασποράς κ.λπ.

Λόγω της καλής βιοδιασπασιμότητάς τους, τα διασπώμενα πλαστικά χρησιμοποιούνται κυρίως ως μαλακά και σκληρά υλικά συσκευασίας τροφίμων. Τα προϊόντα με τις μεγαλύτερες πωλήσεις είναι οι σακούλες σκουπιδιών, οι μαλακές συσκευασίες και οι άκαμπτες συσκευασίες. Στο μέλλον, η κύρια αγορά των διασπώμενων πλαστικών θα είναι η πλαστική μεμβράνη συσκευασίας, η αγροτική μεμβράνη, η πλαστική σακούλα μιας χρήσης και τα πλαστικά επιτραπέζια σκεύη μιας χρήσης. Σε σύγκριση με τα συμβατικά πλαστικά, το κόστος των διασπώμενων πλαστικών είναι ελαφρώς υψηλότερο (Rujnicsokele and Pilironić, 2017), αλλά οι άνθρωποι είναι πρόθυμοι να επιλέξουν αυτά τα νέα διασπώμενα πλαστικά, παρ' όλη την υψηλότερη τιμή τους, προκειμένου να προστατεύσουν το περιβάλλον. Ως εκ τούτου, ο κλάδος των διασπώμενων πλαστικών έχει τεράστια προοπτική ανάπτυξης και ευρεία αγορά εφαρμογών.

1.3. Επιπτώσεις των μικροπλαστικών στο περιβάλλον

Στις αρχές της δεκαετίας του 1970, προέκυψε για πρώτη φορά η αναγνώριση των μικροπλαστικών ως πιθανών περιβαλλοντικών ρύπων με την τυχαία ανακάλυψη τους σε δείγματα θαλασσινού νερού (Buchanan, 1971; Carpenter & Smith, 1972). Οι ερευνητές συνειδητοποίησαν ότι η ρύπανση με πλαστικά δεν περιλαμβάνει μόνο την παρουσία μακροπλαστικών αλλά και τα μικροπλαστικά. Εξαιτίας της ευρείας χρήσης και της επικράτησης των πλαστικών στη καθημερινότητα όλων μας, οι εκπομπές μικροπλαστικών στο περιβάλλον καθώς και οι πηγές τους, ως αποτέλεσμα της χρήσης και της αποδόμησης των προϊόντων, ποικίλλουν. Είναι φανερό ότι τα περισσότερα απορρίμματα μικροπλαστικών προέρχονται από το έδαφος καθώς, κατά κύριο λόγο, εκεί χρησιμοποιούνται και απορρίπτονται. Ωστόσο, τα μικροπλαστικά μπορούν να διανέμονται από την αρχική τους πηγή κυρίως με τις ανθρώπινες ενέργειες αλλά και με τον άνεμο και το νερό (Lebreton et al., 2017; Zylstra, 2013).

Το πιο ευρέως μελετημένο περιβάλλον μέχρι σήμερα, όσον αφορά τη ρύπανση με μικροπλαστικά, είναι το θαλάσσιο ενώ η κατανόηση της ρύπανση των υπόλοιπων υδροφόρων συστημάτων με πλαστικά είναι συγκριτικά λιγότερη, παρά το γεγονός ότι τα ποτάμια αποτελούν τον κύριο σύνδεσμο μεταξύ εδάφους και θάλασσας μέσω της διευκόλυνσης στην μεταφορά των πλαστικών από τις χερσαίες πηγές τους προς τη θάλασσα (Jambeck et al., 2015).

Κατά το ταξίδι τους από το έδαφος στη θάλασσα, τα μικροπλαστικά υπόκειται μια σειρά από διεργασίες που επηρεάζουν τη συμπεριφορά τους, τη μεταφορά τους και την τύχη τους. (Castañeda et al., 2014). Τα μικροπλαστικά ή συσσωρεύονται σε ιζήματα ή διέρχονται από τη στήλη νερού και μπορούν (εντός των ποταμών) να καταστούν βιοδιαθέσιμα σε οργανισμούς σε διάφορα τροφικά επίπεδα (Sanchez et al., 2014; Windsor et al., 2019b). Πολλοί παράγοντες επηρεάζουν ποικιλοτρόπως τις πιθανές οικολογικές επιπτώσεις των μικροπλαστικών, όπως οι περιβαλλοντικές συνθήκες, ο τύπος του πολυμερούς, οι σχετικές χημικές ουσίες και το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων (Windsor et al., 2019a; Wright et al., 2013b).

1.3.1. Ρύπανση των θαλάσσιων οικοσυστημάτων με μικροπλαστικά

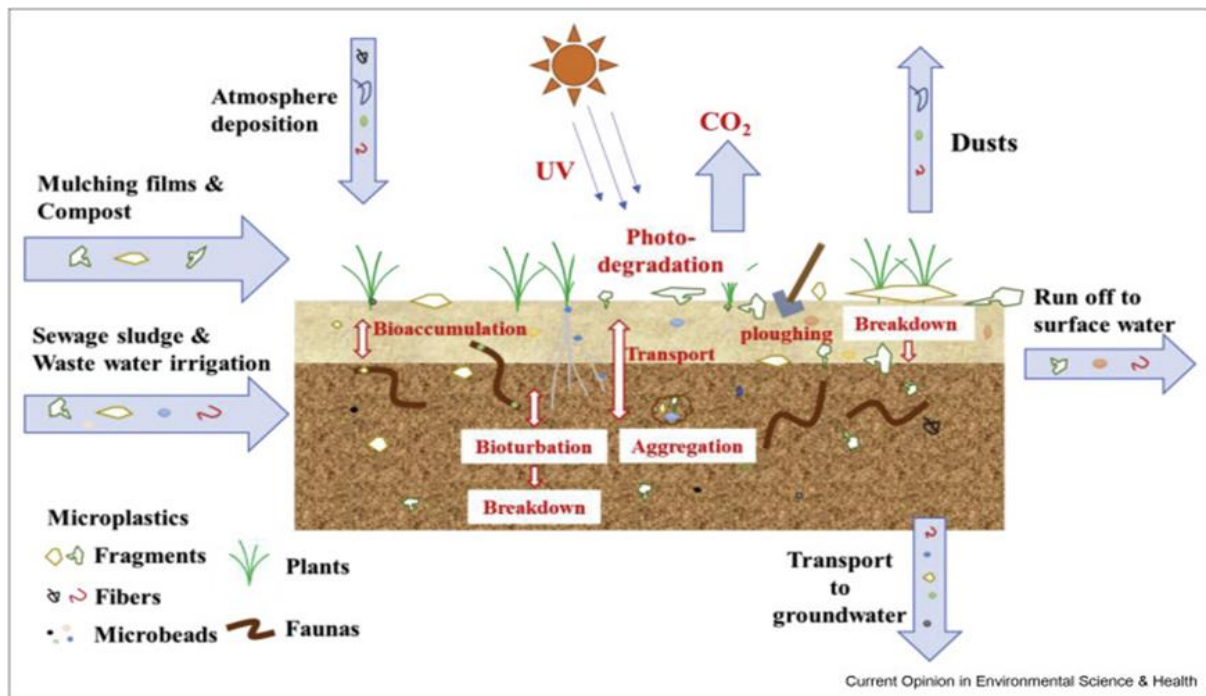
Τα τελευταία πενήντα χρόνια περίπου, τα μικροπλαστικά σταδιακά έχουν εισέλθει στην τροφική αλυσίδα των θαλάσσιων οικοσυστημάτων. Η ύπαρξή τους οδηγεί σε κατάποσή τους από τους ζωικούς οργανισμούς που διαβιούν στα θαλάσσια οικοσυστήματα με αποτέλεσμα την θνησιμότητα αυτών των οργανισμών (Gall & Thompson, 2015). Έχει αναφερθεί ότι πάνω από 700 θαλάσσια είδη συμπεριλαμβανομένων των θαλάσσιων χελωνών, ψαριών, θαλάσσιων πτηνών, θυσανόποδων (barnacles) και αμφίποδων, επηρεάζονται από την κατάποση μικροπλαστικών (Kuhn & van Franeker, 2020; Duncan et al., 2019; Steer et al., 2017; Provencher et al., 2018; Goldstein & Goodwin, 2013; Jamieson et al., 2019). Επίσης, το γεγονός ότι το πλαστικό μπορεί να διασπαστεί σε περαιτέρω θραύσματα μικρού διαμετρήματος, αυξάνει την πιθανότητα να εισέλθει στην τροφική αλυσίδα (Browne et al., 2008, Carbery et al., 2018).

Από οικοτοξικολογική άποψη, έχουν παρατηρηθεί πέρα του θανάτου και άλλες ανεπιθύμητες επιπτώσεις (π.χ. μειωμένη αναπαραγωγή, ανάπτυξης και αλλαγές συμπεριφοράς) (Wang et al., 2019). Πρόσφατες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην διερεύνηση αυτών των ανεπιθύμητων επιδράσεων στους οργανισμούς in vitro ενώ σε

άλλες μελέτες αποδεικνύεται ότι τα μικροπλαστικά ευθύνονται για διατροφικά και αναπτυξιακά προβλήματα (Pedà et al., 2016), για αποφράξεις του πεπτικού συστήματος (Lusher et al., 2013) και για φλεγμονώδεις αντιδράσεις (Lu et al., 2016). Επιπρόσθετα, ορισμένες από τις ενώσεις που εμπεριέχονται ως πρόσθετα στα πλαστικά όπως πλαστικοποιητές, χρωστικοί παράγοντες και υπολείμματα μονομερών, μπορούν να απελευθερωθούν μετά την κατάποση και να συσσωρευτούν στον λιπώδη ιστό του οργανισμού (Lithner et al., 2011). Ακόμη, τα μικροπλαστικά λόγω των υδρόφοβων ιδιοτήτων τους μπορούν να προσροφούν διάφορους οργανικούς ρύπους, οι οποίοι μπορούν, κατά την κατάποση των μικροπλαστικών, να μεταφερθούν σε ζωντανούς οργανισμούς και να εισέλθουν στην τροφική αλυσίδα (Setälä et al., 2014). Ωστόσο, οι επιπτώσεις στους οργανισμούς των πρόσθετων που υπάρχουν στα πλαστικά δεν είναι πλήρως γνωστές (Henderson & Green, 2020). Η τεκμηρίωση της ύπαρξης μικροπλαστικών στη θάλασσα και η γνώση των τύπων και των ποσοτήτων των μικροπλαστικών θα παρέχει σημαντικές πληροφορίες για διερεύνηση πιθανών τοξικών επιδράσεων στα θαλάσσια είδη.

1.3.2. Ρύπανση των εδαφών με μικροπλαστικά

Μαζί με την ανάπτυξη των σύγχρονων γεωργικών συστημάτων, τα πλαστικά προϊόντα χρησιμοποιούνται ευρέως σε γεωργικές πρακτικές, συμπεριλαμβανομένης της λίπανσης και των πλαστικών μεμβρανών εδαφοκάλυψης (Εικόνα 2). Οι πλαστικές μεμβράνες εδαφοκάλυψης χρησιμοποιούνται ευρέως σε ψυχρές και ξηρές περιοχές στον κόσμο για να διατηρούν την κατάλληλη θερμοκρασία και να βελτιώνουν την απόδοση των καλλιεργειών (Liu et al, 2021).



Εικόνα 2: Πηγές, επιδράσεις και τύχη των μικροπλαστικών στα γεωργικά εδάφη. (Lili Tian, et al, 2022)

Καθώς αυτά τα πλαστικά διασπώνται ή κατακερματίζονται στην πορεία του χρόνου οδηγούμαστε στην συσσώρευση μικροπλαστικών στα γεωργικά εδάφη (Zhang B et al, 2020). Διεργασίες που οδηγούν σε κατακερματισμό των πλαστικών μεμβρανών όπως η έκθεσή τους στον ήλιο, σε συνδυασμό με γεωργικές πρακτικές όπως αυτήν της άρωσης, αποτελούν τον βασικό μηχανισμό παραγωγής μικροπλαστικών στα γεωργικά εδάφη (Huang et al, 2020).

Εκτός από τις πλαστικές μεμβράνες εδαφοκάλυψης, το κομπόστ εφαρμόζεται ευρέως για τη βελτίωση της γονιμότητας του εδάφους (Braun et al, 2021). Η υψηλή συγκέντρωση πλαστικών (1,20 g/kg) που ανιχνεύονται σε κομπόστ δείχνει ότι και η εφαρμογή τέτοιων εδαφοβελτιωτικών υλικών αποτελεί μια σημαντική οδό για την είσοδο των μικροπλαστικών σε γεωργικά εδάφη [Braun M et al, 2021]. Η υψηλή θερμοκρασία και οι μικροβιακές δραστηριότητες κατά τη διάρκεια των διαδικασιών κομποστοποίησης επιταχύνουν τον κατακερματισμό μεγαλύτερων πλαστικών σε μικροπλαστικά και αυξάνουν τη συγκέντρωση μικροπλαστικών που εφαρμόζονται σε γεωργικά εδάφη (Braun et al, 2021). Επιπλέον, μελέτες έχουν δείξει μεγάλες ποσότητες μικροπλαστικών που απελευθερώνονται από τα επεξεργασμένα λύματα που χρησιμοποιούνται για την άρδευση γεωργικών εδαφών (He et al, 2018).

1.4. Επιπτώσεις των μικροπλαστικών στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους

Τα μικροπλαστικά μπορούν να μεταβάλλουν τις ιδιότητες του εδάφους, συμπεριλαμβανομένης της ειδικής πυκνότητας του πορώδους των εδαφών και της εξατμισοδιαπνοής με αποτέλεσμα να επηρεάζουν έμμεσα την απόδοση των φυτών (Machado et al, 2019). Η παρουσία μικροπλαστικών θα μπορούσε να επιταχύνει την εξάτμιση του νερού του εδάφους αυξάνοντας τα κανάλια κίνησης του νερού (Wan et al, 2019) και να προκαλέσει αλλαγές στη μικροβιακή κοινότητα του εδάφους, ιδιαίτερα στους μικροοργανισμούς που αποικίζουν τις ρίζες (Rillig et al, 2019). Λόγω της υψηλής ειδικής επιφάνειάς τους, τα μικροπλαστικά αλληλοεπιδρούν επίσης με άλλους ρύπους όπως φυτοφάρμακα, πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες και βαρέα μέταλλα (Cd, Zn και Pb) στο γεωργικό έδαφος και με τη σειρά τους επηρεάζουν τις περιβαλλοντικές τους επιπτώσεις (Wang et al, 2021). Καθώς τα μικροπλαστικά μπορούν να μετακινηθούν στο περιβάλλον μεταναστεύουν με επιφανειακή απορροή, έκπλυση (Lwanga et al, 2016, Hurley & Nizzetto, 2018) μέσω των καναλιών στράγγισης, με χερσαία απορροή (Zhou et al, 2020) αλλά και μέσω της ατμόσφαιρας (Dris et al, 2016, Rezaei et al 2019), θα μπορούσαν να διευκολύνουν την μεταφορά προσροφημένων οργανικών ρύπων (Liu et al, 2018) αλλά και πιθανών παθογόνων μικροοργανισμών (Rummel et al, 2017). Ως σημαντικοί ρύποι και φορείς για άλλους ρύπους στα γεωργικά εδαφικά συστήματα, τα μικροπλαστικά και οι συνυπάρχοντες ρυπαντές τους εξακολουθούν να ενέχουν πολλούς άγνωστους κινδύνους που πρέπει να διερευνηθούν διεξοδικά.

1.5. Επιπτώσεις των μικροπλαστικών στους μικροοργανισμούς του εδάφους

Τα μικροπλαστικά μπορεί αρχικά να επηρεάσουν τη μικροβιακή ποικιλότητα λόγω των αλλαγών στο φυσικοχημικό περιβάλλον του εδάφους (Rillig et al., 2019). Από τη μία πλευρά, μεταβολές στην ενεργότητα μικροβιακών ενζύμων που σχετίζονται με τον κύκλο των θρεπτικών συστατικών, όπως η β-γλυκοσιδάση, η ουρεάση και η φωσφατάση (Awet et al., 2018, Fei et al., 2019, Yang et al., 2018) μπορούν να επηρεάσουν την πρόσληψη θρεπτικών συστατικών από τις ρίζες των φυτών. Αυτές οι μεταβολές φαίνεται να συνδέονται με σημαντικές μεταβολές σε σημαντικές μικροβιακές ομάδες που αποικίζουν την ριζόσφαιρα των φυτών, όπως οι μυκορριζικοί μύκητες και

τα ριζόβια (Rillig and Lehmann, 2020, Tian et al., 2019, de Souza Machado et al., 2019, Maity and Pramanick, 2020, Wang et al., 2020, Rillig et al., 2019). Από την άλλη πλευρά, η πανίδα του εδάφους «καταπίνει» μικροπλαστικά και συν-ρυπαντές που οδηγούν σε μεταβολές στη μικροχλωρίδα του εντέρου και στην επιβίωση των συγκεκριμένων οργανισμών (Huerta Lwanga et al., 2018, Zhu et al., 2018, Zhu et al., 2018). Η λεπτομερής διερεύνηση των επιπτώσεων των διαφόρων μικροοργανισμών στους μικροοργανισμούς του εδάφους μπορεί να παρέχει περαιτέρω πληροφορίες για τους οικοτοξικολογικούς κινδύνους που συνδέονται με τα μικροπλαστικά.

1.6. Pyraclostrobin

Το Pyraclostrobin έχει γίνει ένα από τα πιο δημοφιλή μυκητοκτόνα στρομπιλουρίνης τα τελευταία χρόνια λόγω του ευρέος φάσματος (Chen et al., 2018, Zang et al., 2019a). Ωστόσο, η παρουσία του πρέπει να παρακολουθείται για να αποφευχθεί η υπερβολική χρήση του γιατί υπάρχει πιθανότητα να τεθεί σε κίνδυνο η υγεία του ανθρώπου και του περιβάλλοντος.

1.6.1. Χρήσεις και μηχανισμός δράσης

Σύμφωνα με στατιστικά στοιχεία, το 2018, η συνολική χρήση του Pyraclostrobin και του azoxystrobin, ενός άλλου μυκητοκτόνου στρομπιλουρίνης, στην Κίνα ήταν περίπου 10.000 τόνοι (Kumar et al., 2020). Το Pyraclostrobin δρα αναστέλλοντας την αναπνευστική αλυσίδα του μύκητα στο επίπεδο του μιτοχονδριακού συμπλέγματος III, καθιστώντας το έναν εξαιρετικό σκεύασμα για προληπτικές, θεραπευτικές και κατασταλτικές δράσεις ενάντια σε ένα ευρύ φάσμα μυκητολογικών παθογόνων των φυτών.

1.6.2. Τοξικότητα

Μελέτες έχουν αναφέρει την τοξικότητα του Pyraclostrobin σε υδρόβιους οργανισμούς. Για παράδειγμα, το Pyraclostrobin είναι εξαιρετικά τοξικό για τα έμβρυα του βατράχου *Xenopus tropicalis* (Wu et al., 2018), τα ενήλικα *Danio nero* (Huang et al., 2021) και προνύμφες του *D. nero* (Li et al., 2019).

1.6.3. Περιβαλλοντική τύχη και συμπεριφορά

Η εφαρμογή Pyraclostrobin σε ένα γεωργικό περιβάλλον έχει αρνητικές επιπτώσεις σε οργανισμούς μη στόχους (Tuttle et al., 2019). Η επίδραση του Pyraclostrobin στους οργανισμούς και τους μικροοργανισμούς που διαβιούν στο έδαφος έχει επίσης προσελκύσει μεγάλη προσοχή. Πρόσφατες έρευνες ανακάλυψαν ότι το Pyraclostrobin θα μπορούσε να προκαλέσει οξειδωτικό στρες και βλάβη στο DNA των γεωσκωλήκων του είδους *Eisenia fetida*. (Hou et al., 2022 , Ma et al. , 2019). Επιπλέον, οι Zhang et al. (2019a) μελέτησαν την απόκριση των μικροοργανισμών του εδάφους στο Pyraclostrobin σε εύρος συγκεντρώσεων (0,1, 1,0 και 2,5 mg/kg). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το Pyraclostrobin είχε αρνητική επίδραση στην ενζυμική δραστηριότητα της μικροβιακής κοινότητας. Οι παραπάνω πληροφορίες δείχνουν ότι η εφαρμογή του Pyraclostrobin θα μπορούσε να επηρεάσει την υγεία του εδάφους (Sintim et al., 2019 , USDA -NRCS, 2012). Ωστόσο, μέχρι σήμερα, δεν έχουμε κατανοήσει πλήρως τους τρόπους με τους οποίους το Pyraclostrobin επηρεάζει τους μικροοργανισμούς του εδάφους και περαιτέρω την υγεία του εδάφους.

1.6.4. Υπολειμματικότητα, βιοαποδόμηση και μεταβολισμός Pyraclostrobin

Το Pyraclostrobin δρα ως αναστολέας του μιτοχονδριακού κυτοχρώματος-b και του κυτοχρώματος-c1. Η χρήση του Pyraclostrobin έχει αποδειχθεί ότι βελτιώνει την παραγωγικότητα του σιταριού, του καλαμποκιού και άλλων καλλιεργειών (Joshi et al., 2014, Yang et al., 2018), ωστόσο, υπάρχουν αυξανόμενες ανησυχίες ότι το pyraclostrobin μπορεί να επηρεάσει αρνητικά το περιβάλλον (Anitha and Rathnamma, 2016; Cui et al., 2016; Li et al., 2018; Ma et al., 2019; Morrison et al., 2013, Zhang et al., 2017). Λίγες πληροφορίες είναι διαθέσιμες σχετικά με τον τοξικολογικό αντίκτυπο του Pyraclostrobin στη δυναμική και τη λειτουργία της εδαφικής μικροβιακής κοινότητας. Η κατανόηση των πιθανών επιπτώσεων στους μικροβιακούς πληθυσμούς του εδάφους είναι σημαντική.

Υπολείμματα του Pyraclostrobin έχουν ανιχνευθεί σε δείγματα γεωργικού εδάφους και φυτών σε συγκέντρωση 0,028 mg/kg σε κόκκους σιταριού, 0,005-0,200 mg/kg σε έδαφος αγρού με αραχίδες και 0,006-0,270 mg/kg σε φυτό φυσικιάς (Zhang et al., 2012, Zhao et al., 2021).

1.7. Αλληλεπιδράσεις των μικροπλαστικών με οργανικούς ρύπους

Η παρουσία των μικροπλαστικών στα γεωργικά εδάφη έχει εξελιχθεί σε μείζον πρόβλημα για δύο βασικούς λόγους:

- i) είναι αρκετά μικρά ώστε να καταποθούν από ζώντες οργανισμούς, οι οποίοι μπορούν να επηρεάσουν την φυσιολογία των οργανισμών και να συσσωρευτούν στην τροφική αλυσίδα, και
- ii) μπορεί να δράσουν ως επιφάνειες προσρόφησης οργανικών ρύπων και να τους μεταφέρουν σε μεγάλες αποστάσεις προκαλώντας σοβαρές επιδράσεις σε εδαφικούς οργανισμούς (Atugada et al., 2021).

1.7.1. Οργανικοί Ρύποι

Οι οργανικοί ρύποι περιέχουν άνθρακα συνδεδεμένο ομοιοπολικά με άλλα στοιχεία. Ορισμένοι ονομάζονται έμμονοι οργανικοί ρύποι (POPs) γιατί είναι ανθεκτικοί όταν βρίσκονται στο περιβάλλον όπως είναι τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (polychlorinated biphenyls, PCB) και τα οργανοχλωριωμένα παρασιτοκτόνα (Organochlorine pesticides, OCPs). Οι έμμονοι οργανικοί ρύποι μπορούν να βιοσυσσωρεύονται στο οικοσύστημα με πιθανές δυσμενείς επιπτώσεις και είναι ανθεκτικοί στην διάσπαση μέσω βιοχημικών και φωτολυτικών διεργασιών. Από την πηγή τους μεταφέρονται και συσσωρεύονται εύκολα στο νέο τους περιβάλλον αλλά τις περισσότερες φορές σε τοξικά επίπεδα (Ritter et al., 2007). Υπάρχουν φυσικές πηγές των έμμονων οργανικών ρύπων όπως τα ηφαίστεια αλλά και τεχνικές πηγές μέσω της βιομηχανικής σύνθεσης χημικών ουσιών. Οι έμμονοι οργανικοί ρύποι χαρακτηρίζονται ως λιπόφιλοι και έχουν χαμηλή διαλυτότητα με αποτέλεσμα να συνδέονται με τα αιωρούμενα σωματίδια στη στήλη του νερού και να συσσωρεύονται στα μικροπλαστικά πολλαπλασιάζοντας έτσι τις αρνητικές επιπτώσεις στους οργανισμούς. Τα τελευταία χρόνια υπάρχουν πολλές αναφορές σχετικά με τις προσροφημένες συγκεντρώσεις οργανικών ρύπων σε μικροπλαστικά ενώ η βιβλιογραφία παρουσιάζει τις σημαντικές ουσίες όπως τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAH) και τους λοιπούς έμμορους οργανικούς ρύπους (PCB, DDT, HCHs) (Verla et al., 2019).

1.7.2. Μηχανισμοί προσρόφησης

Η προσκόλληση των τοξικών χημικών ενώσεων στα μικροπλαστικά πραγματοποιείται μέσω τριών μηχανισμών οι οποίοι περιλαμβάνουν (i) την προσρόφησή τους πάνω στα μικροπλαστικά ως υδρόφοβα προσροφητικά, (ii) την υποβοηθούμενη ανάπτυξη βιοφίλμ και (iii) τα πλαστικά πρόσθετα και σχετικές χημικές ουσίες που περιέχονται σε ρητίνες (Verla et al., 2019)

Οι κυρίαρχοι μηχανισμοί για την προσρόφηση πολλών χημικών ενώσεων στα πλαστικά είναι οι υδρόφοβες και οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις (Mato et al., 2001, Wang et al., 2015, Wu et al., 2019). Λόγω χαμηλής πολικότητας στην επιφάνειά τους τα μικροπλαστικά τείνουν να είναι πιο υδρόφοβα. Επομένως, δρώντας σαν υδρόφοβα προσροφητικά μέσα στο περιβάλλον (π.χ. θάλασσα) επιτρέπουν την προσρόφηση των χημικών ενώσεων στις επιφάνειές τους. Ορισμένα υδρόφιλα μικροπλαστικά, όπως τα πολυαμίδια (PA), έχουν υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης υδρόφιλων οργανικών ενώσεων, όπως είναι τα αντιβιοτικά (Li et al., 2018). Υπάρχει περισσότερη συσσώρευση στην επιφάνεια της μικροστοιβάδας του θαλασσινού νερού διότι η πυκνότητα των μικροπλαστικών είναι μικρότερη από εκείνη του νερού.

Οι χημικές ενώσεις που συνδέονται εύκολα με λιπίδια έχουν τα κατάλληλα χαρακτηριστικά για να προσροφώνται στην υδρόφοβη επιφάνεια των μικροπλαστικών σχηματίζοντας δομή τύπου μικκυλίου, όπως είναι οι έμμονοι οργανικοί ρύποι, συμπεριλαμβανομένων των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCBs), των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) και των οργανοχλωριωμένων παρασιτοκτόνων όπως τα DDT και DDE. Χρησιμοποιώντας τους συντελεστές κατανομής προσρόφησης (K_{pw}) μπορεί να προσδιοριστεί η έκταση της προσρόφησης. Οι συντελεστές κατανομής προσρόφησης (K_{pw}) υπολογίζονται ως ο λόγος της συγκέντρωσης ρύπων στα μικροπλαστικά σε σχέση με την συγκέντρωση των ρύπων στο περιβαλλοντικό μέσο (π.χ. νερό) σε ισορροπία, δηλ. $K_{pw} = C_p / C_w$, όπου:

K_{pw} (L water / kg plastic): ο συντελεστής κατανομής της χημικής ουσίας από το νερό στο μικροπλαστικό,

C_p (mg / kg plastic): η συγκέντρωση των χημικών ουσιών στο μικροπλαστικό

C_w (mg / L water): η συγκέντρωση των χημικών ουσιών στο νερό (Endo et al., 2016).

1.8. Σκοπός του πειράματος

Τα μικροπλαστικά δύναται να αλληλοεπιδρούν με οργανικούς ρύπους, όπως τα γεωργικά φάρμακα, όταν βρεθούν στο έδαφος. Δεδομένου ότι τα γεωργικά φάρμακα, σε υψηλά επίπεδα συγκέντρωσης, θα μπορούσαν να επηρεάσουν τη μικροχλωρίδα του εδάφους, τα μικροπλαστικά δύναται να μειώσουν τη βιοδιαθεσιμότητα των οργανικών ρύπων στο περιβάλλον του εδάφους και ως εκ τούτου να μειώσουν την επίδρασή τους στο οικοσύστημα του εδάφους. Η καλή κατανόηση των μηχανισμών που οδηγούν στις αλληλεπιδράσεις πλαστικών-ρυπαντών-μικροχλωρίδας στο εδαφικό περιβάλλον είναι αναγκαίες για τον σχεδιασμό κατάλληλων στρατηγικών προκειμένου να αποτραπεί η υποβάθμιση του περιβάλλοντος από τη ρύπανση από πλαστικά.

Κύριος στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της επίδρασης διαφορετικών ειδών μικροπλαστικών (LDPE, PBAT, Starch-based, mixed) στην αποδόμηση του μυκητοκτόνου Pyraclostrobin στο έδαφος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

- ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1. Δείγματα εδάφους και πειραματικός σχεδιασμός

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μια σειρά μικροκόσμων κατά τα οποία μελετήθηκαν οι επιπτώσεις των μικροπλαστικών (MPs), είτε μεμονωμένα είτε σε συνδυασμό με άλλους παράγοντες καταπόνησης, στη μικροχλωρίδα του εδάφους. Στο πλαίσιο αυτών των πειράματων περιλαμβάνονται και τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

2.2. Εφαρμογή πλαστικών στο έδαφος

Για το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε στο παρόν πείραμα πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία στα Χανιά Κρήτης, από καλλιεργήσιμη περιοχή ελαιώνων και απουσία έκθεσης του σε πλαστικά.

Στα δείγματα εδάφους εφαρμόστηκαν τρεις (3) τύποι πλαστικών καθώς και μίγμα των τριών:

- Low Density PolyEthylene (LDPE)
- Starch based (ST)
- PolyButylene Adipate Terephthalic acid (PBAT)
- Μίγμα τριών πλαστικών (All)

Οι δόσεις συγκέντρωσης των πλαστικών ήταν 0,1% και 0,01% ενώ, πραγματοποιήθηκε και μια επεξεργασία ελέγχου χωρίς πλαστικά (Control).

2.2.1. Low Density PolyEthylene

Το πολυαιθυλένιο (PE) είναι ένα συνθετικό πλαστικό που συγκαταλέγεται σ' αυτά που παράγονται άφθονα παγκοσμίως (Montazer et al, 2020). Αποτελείται από μακριές, γραμμικές αλυσίδες μονομερών αιθυλενίου (C₂H₄)_n, και διακρίνεται σε πολυαιθυλένιο: i) υψηλής πυκνότητας (HDPE) και ii) χαμηλής πυκνότητας (LDPE), ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα και το μοριακό του βάρος (Bardají et al, 2020). Έτσι, το LDPE έχει μοριακό βάρος 40.000 Daltons και επεξεργάζεται σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία ενώ το HDPE έχει μοριακό βάρος που κυμαίνεται από 100.000 – 250.000

Daltons και η επεξεργασία του περιλαμβάνει την εφαρμογή χαμηλής πίεσης και θερμοκρασίας (Lee et al, 1991).

Το LDPE έχει κύριες εφαρμογές την παρασκευή: i) σάκων βαρέως τύπου και σακουλιών απορριμμάτων και μεταφοράς, ii) φιλμ για συσκευασία τροφίμων (συρρίκνωσης), για οικοδομική βιομηχανία, για γεωργικές κατασκευές (κάλυψη θερμοκηπίων) και για γενικές συσκευασίες. Μια νέα εξέλιξη είναι η ανάμειξη του LDPE με έως και 20% καουτσούκ αιθυλενοπροπυλενίου η οποία δίνει στα αναμεμιγμένα σκευάσματα φιλμ LDPE βελτιωμένη αντοχή χαμηλής θερμοκρασίας και υψηλότερη αντοχή σε κρούση των μιγμάτων σε σύγκριση με το αντίστοιχο μη αναμεμιγμένο LDPE.

2.2.2. Starch based plastics

Τα βιοπλαστικά είναι πλαστικά που αναπτύχθηκαν από ανανεώσιμες πηγές βιολογικής βάσης, στα οποία τα τελικά προϊόντα είναι βιοαποδομήσιμα. Η παραγωγή βιοπλαστικών έχει στόχο την εξομοίωση του κύκλου ζωής της βιομάζας, επομένως τα προϊόντα βιοπλαστικών θα υδρολύονται σε προϊόντα φιλικά προς το περιβάλλον και θα μειώνουν τις επιπτώσεις των συνθετικών πλαστικών. Παράγονται από βιομάζα, κυρίως άμυλο και κυτταρινούχο υλικό από γεωργικές πηγές.

Τα βιοπλαστικά με βάση το άμυλο αναγνωρίζεται ότι έχουν τις ιδιότητες των θερμοπλαστικών, επομένως χρησιμοποιούνται για την αντικατάσταση του πολυστυρενίου (PS) στη συσκευασία (Magnin et al, 2020).

Οι ιδιότητες των βιοπλαστικών με βάση το άμυλο είναι άμεσο αποτέλεσμα της αναλογίας αμυλόζης - αμυλοπηκτίνης. Έτσι, μία από τις πιο βιώσιμες στρατηγικές για τη βελτίωση των ιδιοτήτων του βιοπλαστικού με βάση το άμυλο είναι η αλλαγή της μοριακής δομής, της αναλογίας και των αλληλεπιδράσεων της αμυλόζης και της αμυλοπηκτίνης εντός της πολυμερικής μήτρας (Hajighasemi et al, 2018) .

2.2.3. PBAT

Μια πολλά υποσχόμενη στρατηγική είναι η αντικατάσταση μερικώς ή πλήρως παραδοσιακών μη βιοαποδομήσιμων μεμβρανών επικάλυψης όπως το PE με βιοαποδομήσιμες μεμβράνες (Sumarji et al, 2020, Niranjana & Prashantha, 2018), όπως PBAT, PLA, PHA, PBS, και PPC (E. Bioplastics, "FACT SHEET.") . Μεταξύ όλων,

το PBAT χρησιμοποιείται ευρέως στην κατασκευή μεμβρανών επικάλυψης (“Biodegradable Plastic: Types, Properties & Material Table.”).

Το PBAT έχει εξαιρετικές ιδιότητες, αυξημένη βιοαποδομησιμότητα και καλή βιοδιασπασιμότητα (Sumarji et al, 2020, Lee et al, 1991) και είναι κατασκευασμένο από βουτυλενογλυκόλη (BDO), αδιπικό οξύ (AA) και τερεφθαλικό οξύ (TPA). Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αποδόμησης, μεγάλα κομμάτια αποκολλώνται από την επιφάνεια της μεμβράνης, οδηγώντας σε απότομη πτώση της αντοχής, σε εφελκυσμό και συνεχής θραύση (Copley, 2010) .

Ως ένα από τα συστατικά πολυμερισμού του PBAT, το TPA θεωρείται ελαφρά έως μέτρια περιβαλλοντική τοξίνη.

2.3. Πειραματική διαδικασία

2.3.1. Δείγματα εδάφους και πειραματικός σχεδιασμός

Το δείγμα εδάφους που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη, επιλέχθηκε λόγω της μικρής έκθεσης της καλλιεργήσιμης περιοχής σε πλαστικά. Τα χαρακτηριστικά του εδάφους παρατίθενται στον Πίνακα 1 τα οποία μετρήθηκαν από το Πολυτεχνείο Κρήτης.

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικά του εδάφους που χρησιμοποιήθηκε.

Χωράφι Ελαιώνων (Βουκολίες)			
pH	Total C (g/Kg)	Total N (g/Kg)	Μηχανική σύσταση εδάφους
7,17	25,09	2,07	Αργιλώδης άμμος

2.3.2. Προσδιορισμός της υγρασίας του εδάφους

Η περιεχόμενη υγρασία των εδαφών προσδιορίστηκε βασιζόμενη στον προσδιορισμό της απώλειας βάρους των δειγμάτων του εδάφους ύστερα από την ξήρανση τους σε φούρνο. Συγκεκριμένα, ζυγίστηκαν $5 \pm 0.01\text{g}$ εδάφους, όπου και μεταφέρθηκαν σε προζυγισμένο αλουμινένιο δοχείο. Για κάθε δείγμα εδάφους προετοιμάστηκαν τρεις (3) επαναλήψεις και καταγράφηκε το βάρος κάθε δείγματος. Σε φούρνο (LabLine) ο οποίος είχε προθερμαθεί, ακολούθησε η ξήρανση στους 100°C για 24 ώρες. Τέλος, έγινε επανάληψη της ζύγισης των εδαφών και βάσει του παρακάτω τύπου έγινε ο προσδιορισμός της υγρασίας:

$$MC = [(W1 - W2) * 100\%] / (W2 - W_{cont})$$

MC: η περιεχόμενη υγρασία του εδάφους

W1: το βάρος του δοχείου με το έδαφος πριν την ξήρανση

W2: το βάρος του δοχείου με το έδαφος μετά την ξήρανση

Wcont: το βάρος του δοχείου.

2.3.3. Προσδιορισμός της υδατοχωρητικότητας του εδάφους

Η υδατοχωρητικότητα του εδάφους προσδιορίστηκε βαρυμετρικά. Πιο συγκεκριμένα, έγινε χρήση κωνικών φιαλών των 250 ml, και τοποθετήθηκαν στα στόμια τους γυάλινα χωνιά εσωτερικά των οποίων τοποθετήθηκε διηθητικό χαρτί (Whatman No1). Πραγματοποιήθηκε διαβροχή του διηθητικού χαρτιού με νερό και ακολούθησε η προσθήκη 10g εδάφους (δύο επαναλήψεις για κάθε δείγμα). Το έδαφος με το διηθητικό χαρτί και το χωνί ζυγίστηκε και το βάρος του καταγράφηκε (W1). Στη συνέχεια έγινε η εμπότιση των εδαφών με απεσταγμένο νερό, με σκοπό τον κορεσμό σε υγρασία. Τα χωνιά καλύφθηκαν με αλουμινοχαρτο ώστε να αποφευχθεί η απώλεια νερού λόγω εξάτμισης,. Το έδαφος αφέθηκε σε ηρεμία για 12-14 ώρες, ούτως ώστε να απομακρυνθεί στην κωνική φιάλη η περίσσεια του νερού. Το βάρος του χωνιού, με το διηθητικό χαρτί και το έδαφος καταγράφηκε και μετά την κατάκλιση (W2) Ακολούθως, η υδατοχωρητικότητα προσδιορίστηκε βάσει του τύπου:

$$WHC = (B - X) + (W2 - W1) / X * 100\%$$

WHC: η υδατοχωρητικότητα του εδάφους

B: το βάρος του εδάφους που προστέθηκε στο χωνί

X: το ξηρό βάρος εδάφους που προστέθηκε στο χωνί

W1: το βάρος του χωνιού με το διηθητικό χαρτί και το έδαφος, πριν την κατάκλιση W2: το βάρος του χωνιού με το διηθητικό χαρτί και το έδαφος, μετά την κατάκλιση

2.3.4. Περιγραφή πειράματος

Προτού γίνει ο χειρισμός του εδάφους με τα μικροπλαστικά και το γεωργικό φάρμακο μετρήθηκε η υδατοχωρητικότητα και η περιεκτικότητα σε υγρασία. Αυτή η διαδικασία πραγματοποιήθηκε προκειμένου να ρυθμιστεί η υγρασία των συγκεκριμένων δειγμάτων στο 40% της υδατοχωρητικότητάς τους με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας απιονισμένου νερού. Αρχικά στο έδαφος προστέθηκε υδατικό διάλυμα ουρίας και επώαστηκε στους 25° C για πέντε ημέρες μέσα σε αλουμινένιους περιέκτες (Εικόνα 3), με σκοπό την δημιουργία βέλτιστων συνθηκών για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών του εδάφους. Μετά το πέρας των πέντε ημερών πραγματοποιήθηκε ο πρώτος χειρισμός του εδάφους με τα μικροπλαστικά (Εικόνα 4) (LDPE, ST-based, PBAT, mixed) σε συγκεντρώσεις 0.1% και 0.01%. Αφού προηγήθηκε η αποστείρωση της επιφάνειας των μικροπλαστικών μέσα σε θάλαμο νηματικής ροής και έκθεσή τους σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV) για μισή ώρα, αναμίχθηκαν και στη συνέχεια τα δείγματα αφέθηκαν για τρεις ημέρες σε επωαστικό θάλαμο στους 20° C , έτσι ώστε να αφομοιωθούν με το έδαφος. Στους χειρισμούς υπήρχαν και δείγματα ελέγχου χωρίς μικροπλαστικά. Τρεις ημέρες μετά έγινε η εφαρμογή του Pyraclostrobin σε συγκέντρωση 1mg/kg και τα εδάφη μοιράστηκαν σε γυάλινα βάζα και τοποθετήθηκαν στον επωαστικό θάλαμο στους 20° C για 90 ημέρες (Εικόνα 5). Κατά την επώαση των δειγμάτων ρυθμίζονταν η υγρασία του εδάφους μία φορά την εβδομάδα, έτσι ώστε η υγρασία να παραμένει σταθερή στο 40% της υδατοχωρητικότητας. Επίσης, καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος δεν χρησιμοποιήθηκαν πλαστικοί περιέκτες ή εργαστηριακός εξοπλισμός για να αποφευχθεί η έκθεση του εδάφους σε πλαστικά. Για το πείραμα χρησιμοποιήθηκαν 5 τεχνικές επαναλήψεις. Τα δείγματα αναλύθηκαν για τις χρονικές στιγμές 0, 5, 10, 30, 60 και 90 ημέρες μετά την εφαρμογή του pyraclostrobin.



Εικόνα 3: Τοποθέτηση εδάφους σε αλουμινένιους περιέκτες.



Εικόνα 4: Προσθήκη ποσότητας μικροπλαστικών στο έδαφος για προετοιμασία πειράματος μικροκόσμων.



Εικόνα 5: Πείραμα μικροκόσμων σε υάλινους περιέκτες.

2.3.5. Προσδιορισμός αποδόμησης του Pyraclostrobin στο έδαφος

Για τον προσδιορισμό της αποδόμησης του pyraclostrobin πραγματοποιήθηκε μια διαδικασία εκχυλίσεων για τις χρονικές στιγμές που είχαν οριστεί. Για την εκχύλιση του Pyraclostrobin από το έδαφος χρησιμοποιήθηκε το παρακάτω πειραματικό πρωτόκολλο.

Κατά το στάδιο της εκχύλισης, 5 γραμμάρια εδάφους ζυγίστηκαν και μεταφέρθηκαν σε κωνικές φιάλες των 100 ml όπου προστέθηκαν 7ml ακετονιτριλίου (ACN). Στη συνέχεια τα δείγματα αναδεύτηκαν για μία (1) ώρα στα 210 rpm (Εικόνα 6). Μετά το πέρας της μίας ώρας μεταφέρθηκε το υπερκείμενο του κάθε δείγματος σε σωλήνες Teflon χωρητικότητας 50mL, με καπάκι, ενώ στην ίδια κωνική φιάλη προστέθηκαν για δεύτερη φορά 7 ml ACN. Ακολούθησε ξανά ανάδευση των δειγμάτων για μία ώρα στα 210 rpm και το υπερκείμενο συλλέχθηκε στον ίδιο σωλήνα teflon .

Μετά την ολοκλήρωση αυτού του σταδίου, τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν για 3 λεπτά στις 7500 στροφές σε θερμοκρασία δωματίου.

Ακολούθως πραγματοποιήθηκε διήθηση των δειγμάτων με χρήση PVDF υδρόφοβων φίλτρων (μέγεθος πόρων 0,45μm) σε φιαλίδια scintillation (scintillation bottles) και τοποθετήθηκαν στους -20o C για μελλοντική χρωματογραφική ανάλυση.



Εικόνα 6: Διαδικασία εκχύλισης Pyraclostrobin

2.4. Μέθοδος ανάλυσης υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC)

Για την ανάλυση του Pyraclostrobin στα δείγματα εδάφους χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα HPLC της εταιρείας UFLC SHIMADZU με ανιχνευτή φωτοδιόδων και στήλη Athena C18, 120A, (4,6 mm x 150mm, 5μm). Η ροή της κινητής φάσης ήταν 1 ml min⁻¹.

Οι συνθήκες τη χρωματογραφικής ανάλυσης του δίνονται στον παρακάτω πίνακα 2:

Πίνακας 2. Συνθήκες χρωματογραφικής ανάλυσης του Pyraclostrobin

Φάρμακα	Κινητή φάση	Αναλογία διαλυτών κινητής φάσης	Μήκος κύματος (nm)	Χρόνος έκλουσης (min)
Pyraclostrobin	ACN:H ₂ O+H ₃ PO ₄	80:20	275nm	11,5

2.4.1. Πρότυπη καμπύλη

Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων του pyraclostrobin στα δείγματα πραγματοποιήθηκε μέσω πρότυπης καμπύλης. Για την δημιουργία πρότυπης καμπύλης χρησιμοποιήθηκε αναλυτικό πρότυπο pyraclostrobin (>99%). Ακολούθησαν διαδοχικές αραιώσεις του πρότυπου διαλύματος (stock) συγκέντρωσης 1000 mg/L σε ακετονιτρίλιο που παρασκευάστηκε προκειμένου να προκύψουν διαλύματα με

συγκεντρώσεις 100mg/L, 10 mg/L, 5 mg/L, 2 mg/L, 1 mg/L, 0,5 mg/L, 0,1 mg/L, 0,05 mg/L και 0,01 mg/L. Το εμβαδόν της κορυφής του χρωματογραφήματος καθενός από τα πρότυπα διαλύματα που αναλύθηκαν στο σύστημα HPLC-UV συσχετίστηκε με την συγκέντρωση του pyraclostrobin, ώστε να κατασκευαστεί η πρότυπη καμπύλη αναφοράς. Ο ποσοτικός προσδιορισμός πραγματοποιήθηκε μέσω του συμβατού με το συνδεδεμένο λογισμικό του συστήματος HPLC που χρησιμοποιήθηκε, το Lab solutions®.

2.4.2. Επεξεργασία αποτελεσμάτων και υπολογισμός χρόνου ημιζωής

Για τον υπολογισμό του χρόνου ημιζωής (DT_{50}) του Pyraclostrobin σε κάθε θρεπτικό χρησιμοποιήθηκαν τα μοντέλα κινητικής που έχουν προταθεί από το FOCUS working group (2006). Συγκεκριμένα για τον υπολογισμό των DT_{50} χρησιμοποιήθηκαν 4 διαφορετικά μοντέλα κινητικής: το μοντέλο κινητικής πρώτης τάξης (Single first order, SFO) και τρία μη γραμμικά μοντέλα κινητικής (Hockey Stick, Gustafson and Holden και Bi-exponential) (Πίνακας 3). Ο προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων αποδόμησης πραγματοποιήθηκε, σε περιβάλλον γλώσσας προγραμματισμού R, μέσω του προγράμματος R Studio (R Core Team 2018, <https://www.R-project.org/>), έκδοση 4.1.1, χρησιμοποιώντας το πακέτο mkin (v0.8.2; Ranke, 2019). Γενικότερα, τα διφασικά μοντέλα κινητικής χρησιμοποιήθηκαν μόνο στις περιπτώσεις στις οποίες το μοντέλο SFO δεν περιέγραφε με ικανοποιητική ακρίβεια ($\chi^2 > 15\%$) την κινητική αποδόμησης των γεωργικών φαρμάκων.

Πίνακας 3: Οι μαθηματικές εξισώσεις των μοντέλων κινητικής που χρησιμοποιήθηκαν για να περιγράψουν την αποδόμηση του Pyraclostrobin και οι εξισώσεις υπολογισμού του χρόνου ημιζωής του για καθένα από τα μοντέλα.

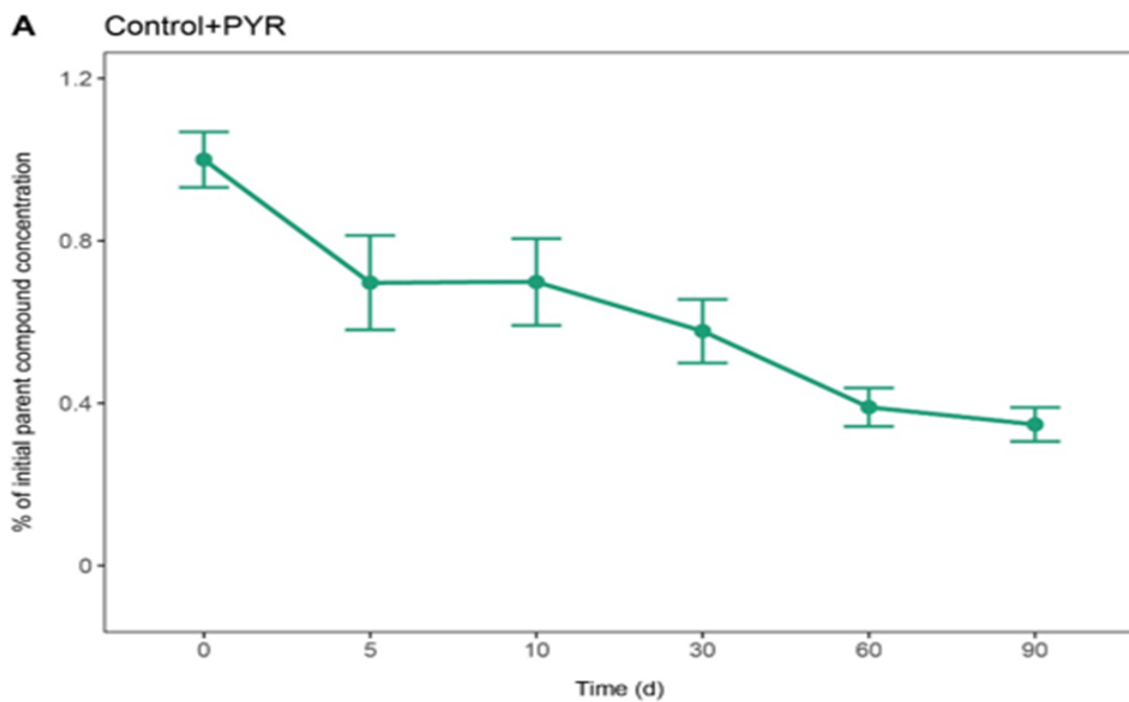
Μοντέλο	Μαθηματική εξίσωση	Υπολογισμός Ημιζωής
Single first order (linear) (SFO)	$C = C_0 e^{-kt}$	$t_{1/2} = \ln 2 / K$
Gustafson and Holden (FOMC)	$C = C_0 e^{-k_1 t}$ for $t \leq t_b$	$t_{1/2} = \ln 2 / K_1$
Hockey Stick (HS)	$C = C_0 e^{-k_1 t} e^{-k_2(t-t_b)}$ for $t > t_b$	$t_{1/2} = t_b + (\ln 2 - k_1 t_b) / k_2$
Bi-exponential (DFOP)	$C = C_0 (g e^{-k_1 t} + (1-g) e^{-k_2 t})$	Iterative method

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

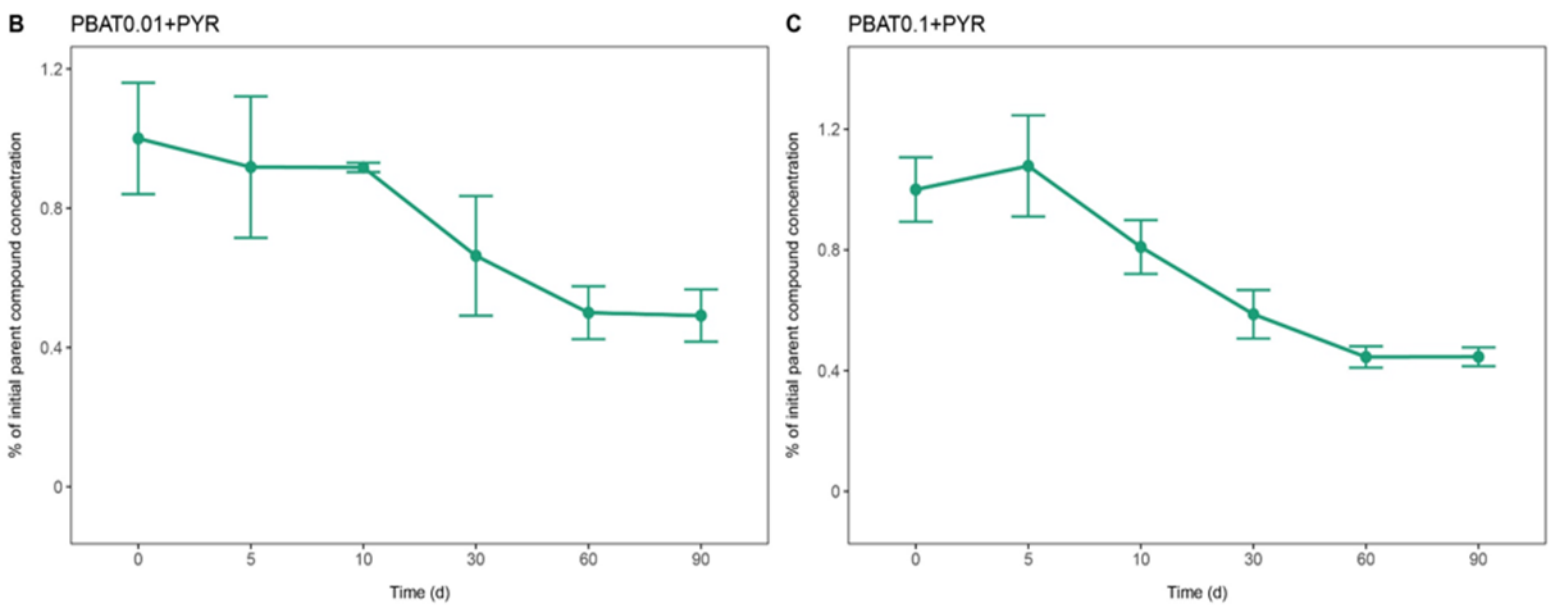
- ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Αποδόμηση του Pyraclostrobin στο έδαφος

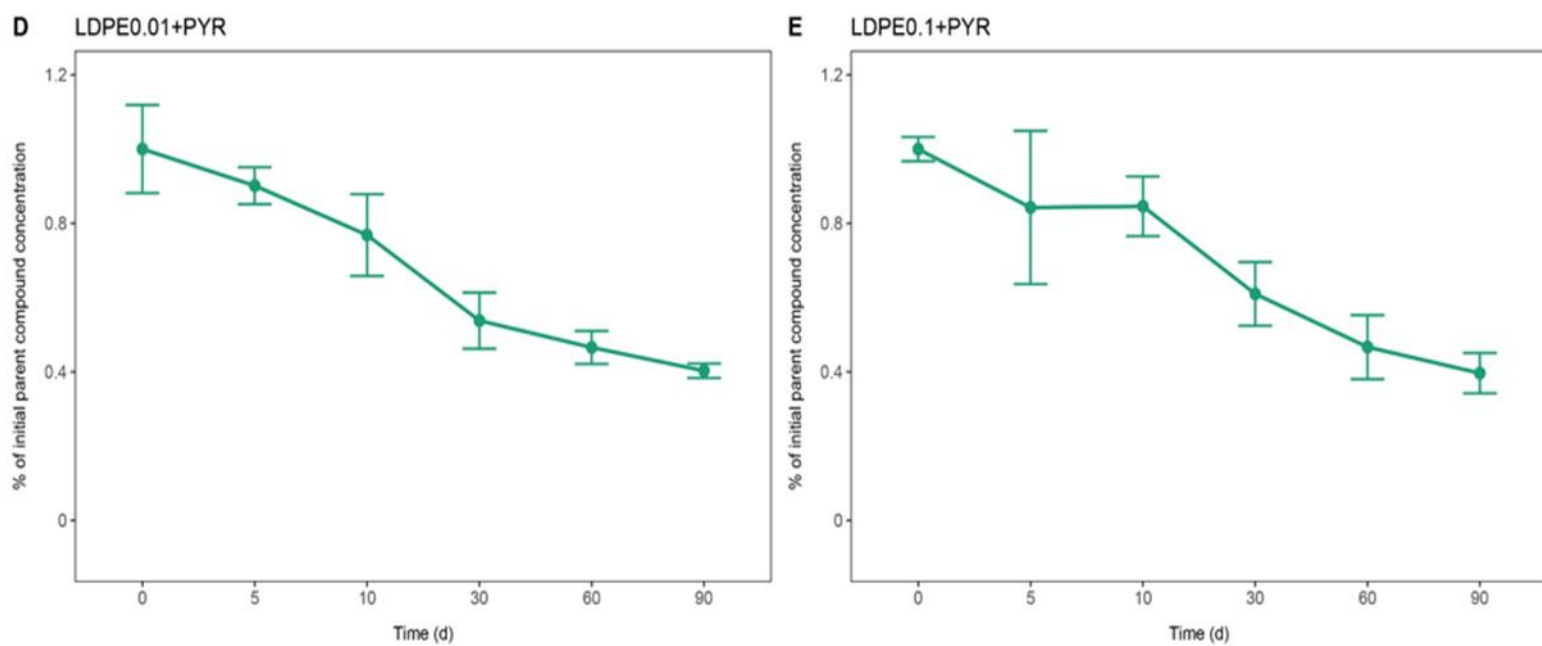
Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρατίθενται τα αποτελέσματα αποδόμησης του μυκητοκτόνου φαρμάκου Pyraclostrobin (Διαγράμματα 1-9).



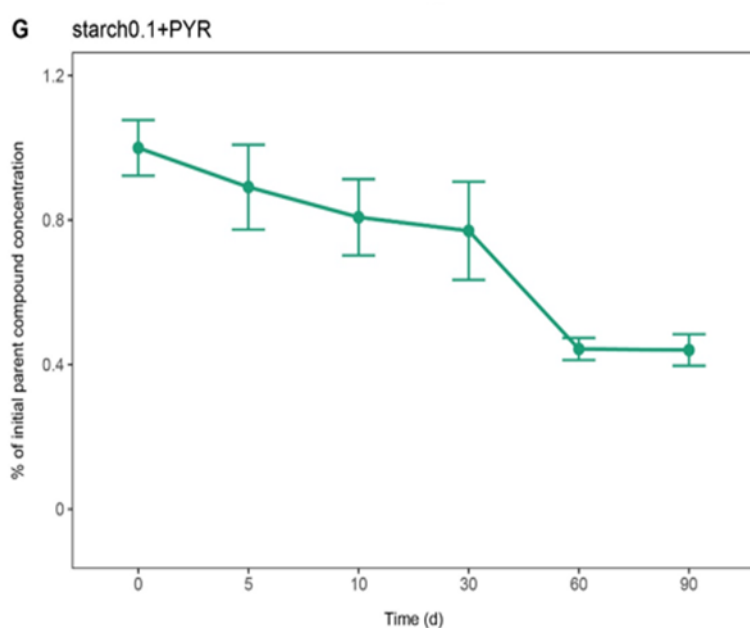
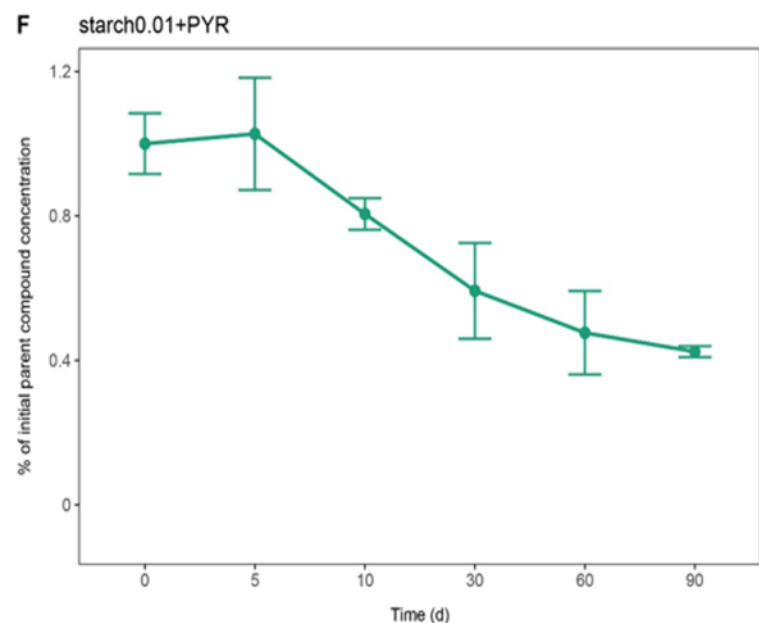
Διάγραμμα 1: Αποδόμηση του Pyraclostrobin στα δείγματα ελέγχου, χωρίς ποσότητα μικροπλαστικών.



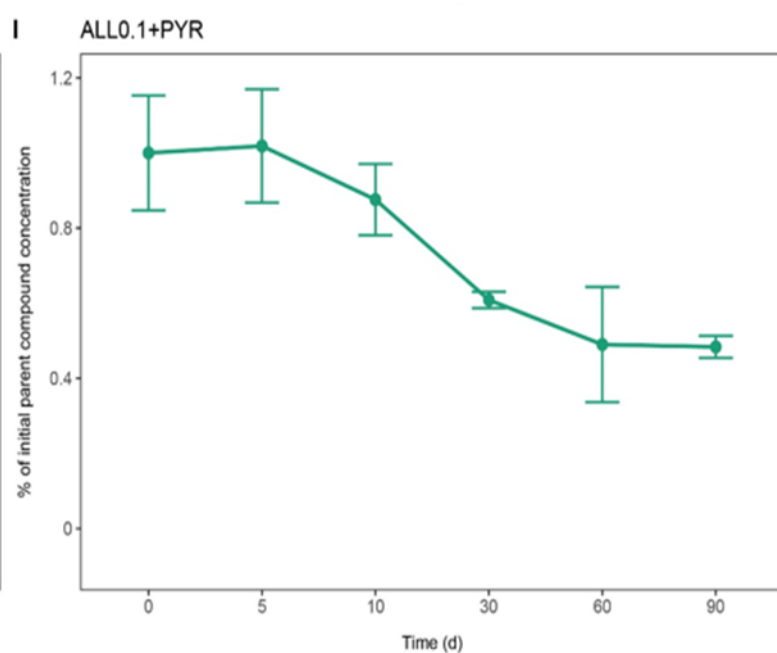
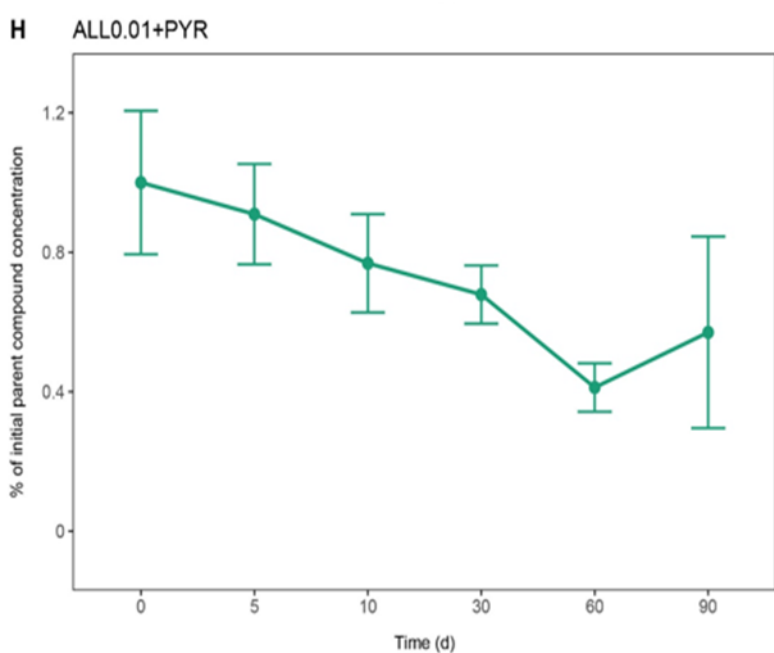
Διάγραμμα 2 και 3: Αποδόμηση του *Pyraclostrobin* στα δείγματα με προσθήκη των μικροπλαστικών PBAT στις δύο συγκεντρώσεις 0,01% και 0,1%.



Διάγραμμα 4 και 5: Αποδόμηση του *Pyraclostrobin* στα δείγματα με προσθήκη των μικροπλαστικών LDPE στις δύο συγκεντρώσεις 0,01% και 0,1%.



Διάγραμμα 6 και 7: Αποδόμηση του *Pyraclostrobin* στα δείγματα με προσθήκη των μικροπλαστικών *STARCH-BASED* στις δύο συγκεντρώσεις 0,01% και 0,1%.



Διάγραμμα 8 και 9: Αποδόμηση του *Pyraclostrobin* στα δείγματα με προσθήκη όλων των μικροπλαστικών στις δύο συγκεντρώσεις 0,01% και 0,1%.

Πίνακας 4: Κινητικές παράμετροι του Pyraclostrobin στο έδαφος με διαφορετικές μεταχειρίσεις μικροπλαστικών και συγκεντρώσεων

Μικροπλαστικά	Μοντέλο	DT50	DT90	x2
Control	SFO	56.9	189.2	10.6
LDPE 0.01	SFO	58.9	195.8	8.1
LDPE 0.1	SFO	61.9	205.8	5.2
PBAT 0.01	SFO	72.8	241.8	5.3
PBAT 0.1	SFO	56.7	188.4	9.9
Starch 0.01	SFO	59.1	196.3	8.0
Starch 0.1	SFO	69.4	230.6	6.1
ALL 0.01	SFO	80.0	265.8	10.4
ALL 0.1	SFO	65.6	218.1	7.6

Η αποδόμηση του pyraclostrobin σε όλες τις μεταχειρίσεις περιγράφεται αποτελεσματικά ($\chi^2 < 15\%$) από το μοντέλο κινητικής πρώτης τάξης (Single First Order). Το pyraclostrobin εμφανίζει μέτρια ως υψηλή υπολειμματικότητα στα εδάφη με τιμές DT50 που κυμάνθηκαν από 56.9 ημέρες ως και 80 ημέρες. Η παρουσία των μικροπλαστικών ενίσχυσε ασθενώς την υπολειμματικότητα και εμμονή του pyraclostrobin στο έδαφος χωρίς όμως να υπάρχει κάποια ξεκάθαρη επίδραση του τύπου ή της συγκέντρωσης του μικροπλαστικού που εφαρμόστηκε. Συνολικά όμως η εφαρμογή μίγματος μικροπλαστικών φαίνεται ότι ήταν αυτή που οδήγησε στην υψηλότερη επιβράδυνση της αποδόμησης του pyraclostrobin με τιμές DT50 65.7 και 80 ημέρες αντίστοιχα (για τις δόσεις 0.1 και 0.01%) σε σχέση με τις 56.9 ημέρες που παρατηρήθηκαν στα εδάφη απουσία πλαστικών (Πίνακας 4).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η περιβαλλοντική ρύπανση που προκαλείται από μικροπλαστικά (MPs) και γεωργικά φάρμακα είναι μια παγκόσμια πρόκληση και τα στοιχεία μελετών δείχνουν ότι τα MPs μπορούν να προσροφήσουν οργανικούς ρύπους που μπορεί να επηρεάσουν τη διανομή και τη βιοδιαθεσιμότητά τους.

Οι μελέτες σχετικά με τη συμπεριφορά προσρόφησης των MPs έχουν επικεντρωθεί κυρίως σε πειράματα εργαστηριακής κλίμακας, τα οποία δεν μπορούν να εξηγήσουν επαρκώς τον μηχανισμό με τον οποίο τα MPs προσροφούν οργανικούς ρύπους ή τους παράγοντες που επηρεάζουν υπό περίπλοκες περιβαλλοντικές συνθήκες. Στο φυσικό περιβάλλον υπάρχουν αρκετοί τύποι ρύπων που μπορούν να ασκήσουν συνεργικές ή ανταγωνιστικές επιδράσεις μεταξύ τους και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ MP και ρύπων γίνονται πολύ περίπλοκες με τις συνεχείς αλλαγές στις περιβαλλοντικές συνθήκες (Song Fang et al, 2019).

Η κατανόηση της συμπεριφοράς προσρόφησης αποτελεί τη βάση της αξιολόγησης κινδύνου της συνέκθεσης MPs και μυκητοκτόνων. Πρόσφατη μελέτη για την συμπεριφορά προσρόφησης τριών κοινώς χρησιμοποιούμενων μυκητοκτόνων τριαζόλης (hexaconazole, myclobutanil, triadimenol) σε πολυστυρόλιο (PS) έδειξε ότι το PS μπορεί να προσροφήσει και να εκροφήσει και τα τρία μυκητοκτόνα τριαζόλης που δοκιμάστηκαν, από τα οποία το hexaconazole εμφανίζει την ισχυρότερη υδροφοβικότητα και τη μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης και εκρόφησης. Το μέγεθος των σωματιδίων PS και περιβαλλοντικοί παράγοντες, όπως οι τιμές του pH και η ιοντική ισχύς, μπορούν να επηρεάσουν την ικανότητα προσρόφησης. Με βάση αυτά τα ευρήματα, είναι απαραίτητο να ληφθεί υπόψη ο συνδυασμένος κίνδυνος ρύπανσης των MPs και των μυκητοκτόνων τριαζολών (Song Fang et al, 2019). Στην παρούσα διατριβή φαίνεται ότι η αποδόμηση του υδρόφοβου μυκητοκτόνου Pyraclostrobin επιβραδύνεται ελαφρώς παρουσία των μικροπλαστικών χωρίς όμως να εμφανίζεται κάποιο δόσοξαρτώμενο πρότυπο ή κάποια επίδραση συγκεκριμένων πλαστικών από αυτά που δοκιμάστηκαν.

Σε άλλη μελέτη, επιλέχθηκαν τα μυκητοκτόνα τριαζόλης triadimefon και difenoconazole για να αξιολογηθεί η συμπεριφορά προσρόφησής τους σε βιοαποδομήσιμα μικροπλαστικά (PBS: ηλεκτρικό πολυβουτυλένιο) και δύο συμβατικά; πολυαιθυλένιο (PE) και χλωριούχο πολυβινύλιο (PVC) ενώ, δόθηκε έμφαση στις επιδράσεις των περιβαλλοντικών παραγόντων στη διαδικασία προσρόφησης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι ικανότητες προσρόφησης των βιοαποδομήσιμων μικροπλαστικών αλλά και οι αποκρίσεις τους σε περιβαλλοντικούς παράγοντες είναι αρκετά διαφορετικές από αυτές των συμβατικών μικροπλαστικών (Mengyun et al, 2020).

Αυτό το συμπέρασμα υπογραμμίζει τη μεγάλη δυνατότητα που έχουν τα βιοαποδομήσιμα μικροπλαστικά ώστε να προσροφούν υψηλές ποσότητες γεωργικών φαρμάκων ή άλλων οργανικών ρύπων που απαντώνται στα γεωργικά εδάφη (Mengyun et al, 2020). Και σε αυτή την περίπτωση τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης έδειξαν πως η συμπεριφορά αποδόμησης του Pyraclostrobin δεν επηρεάζεται από τα μικροπλαστικά που χρησιμοποιήθηκαν είτε πρόκειται για βιοαποδομήσιμα όπως το PBAT, είτε για συμβατικά όπως το LPDE κάτι που είδαμε δεν ισχύει για τα μυκητοκτόνα τριαζόλης triadimefon και difenoconazole.

Αυτά τα αντικρουόμενα στοιχεία υπογραμμίζουν την ανάγκη για διεξοδικότερη έρευνα σχετικά με τη συμπεριφορά προσρόφησης μυκητοκτόνων από τα MPs.

Βιβλιογραφία

- Anitha, A., Rathnamma, V.V., 2016. Toxicity evaluation and protein levels of fish *labeo rohita* exposed to PYR 20%wg (carbamate). *Int. J. Adv. Res.* 4, 967 - 974.
- Arpia, A.A., Chen, W.H., Ubando, A.T., Naqvi, S.R., Culaba, A.B., 2021. Microplastic degradation as a sustainable concurrent approach for producing biofuel and obliterating hazardous environmental effects: a state-of-the-art review. *J. Hazard. Mater.* 418,126381.
- Atugoda, T., Vithanage, M., Wijesekara, H., Bolan, N., Sarmah, A.K., Bank, M.S., You, S., Ok, Y.S., 2021. Interactions between microplastics, pharmaceuticals and personal care products: implications for vector transport. *Environ. Int.* 149, 106367.
- Awet, T.T., Kohl, Y., Meier, F., Straskraba, S., Grun, A.L., Ruf, T., Jost, C., Drexel, R., Tunc, E., Emmerling, C., 2018. Effects of polystyrene nanoparticles on the microbiota and functional diversity of enzymes in soil. *Environ. Sci. Eur.* 30, 11.
- Bardají D. K. R., Moretto J. A. S, Furlan J. P. R, and Stehling E. G., “A mini-review: current advances in polyethylene biodegradation,” *World J Microbiol Biotechnol*, vol. 36, no. 2, pp. 1–10, Feb. 2020, doi: 10.1007/S11274-020-2808-5/TABLES/1.
- Belal, E.B., Farid, M.A., 2016. Production of Poly-b-hydroxybutyric acid (PHB) by *Bacillus cereus*. *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.* 5, 442 - 460.
- Bhagat, J., Nishimura, N., Shimada, Y., 2021. Toxicological interactions of microplastics/nanoplastics and environmental contaminants: current knowledge and future perspectives. *J. Hazard. Mater.* 405, 123913.
- “Biodegradable Plastic: Types, Properties & Material Table.”
<https://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/biodegradable> (accessed Sep. 05, 2022).
- Braun M, Mail M, Heyse R, Amelung W: Plastic in compost:prevalence and potential input into agricultural and horticultural soils. *Sci Total Environ* 2021, 760:143335.
- Brito, J., Hlushko, H., Abbott, A., Aliakseyeu, A., Hlushko, R., Sukhishvili, S.A., 2021. Integrating antioxidant functionality into polymer materials: fundamentals, strategies, and applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13, 41372–41395.
- Browne, M.A., Dissanayake, A., Galloway, T.S., Lowe, D.M., Thompson, R.C. (2008). Ingested microscopic plastic translocates to the circulatory system of the mussel, *Mytilus edulis* (L.). *Environmental Science & Technology* 42, 5026-5031.

- Bo, L.J., Li, B., Zhang, K., Ma, R.H., Li, Y., Wang, Y.Q., Sun, B., Liu, Y.Y., 2023. Distribution, sources, and behavioral characteristics of microplastics in farmland soil. *Huanjing Kexue Xuebao* 44, 2375–2383.
- Buchanan, J. (1971). Pollution by synthetic fibres. *Marine Pollution Bulletin* 2, 23.
- Carbery, M, O'Connor, W, Palanisami, T (2018). Trophic transfer of microplastics and mixed contaminants in the marine food web and implications for human health. *Environment International* 115, 400-409.
- Carpenter, E.J., Smith, K. (1972). Plastics on the Sargasso Sea surface. *Science* 175, 1240-1241.
- Castañeda, R.A., Avlijas, S., Simard, M.A., Ricciardi, A., Smith, R. (2014). Microplastic pollution in St. Lawrence River sediments. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 71, 1767-1771.
- Chamas, A., Moon, H., Zheng, J., Qiu, Y., Tabassum, T., Jang, J.H., Abu-Omar, M., Scott, S.L., Suh, S., 2020. Degradation rates of plastics in the environment. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8, 3494–3511.
- Chen, Z., Zhao, W.Q., Xing, R.Z., Xie, S.J., Yang, X.G., Cui, P., Lu, J., Liao, H.P., Yu, Z., Wang, S.H., Zhou, S.G., 2020. Enhanced in situ biodegradation of microplastics in sewage sludge using hyperthermophilic composting technology. *J. Hazard. Mater.* 384, 121271.
- Chen, X.X., He, S., Liang, Z.B., Li, Q.X., Yan, H., Hu, J.Y., Liu, X.L., 2018. Biodegradation of pyraclostrobin by two microbial communities from Hawaiian soils and metabolic mechanism. *J. Hazard. Mater.* 354, 225–230.
- Copley, S. D. "Evolution and the Enzyme", in *Comprehensive Natural Products Chemistry*, vol. 8, (Enzymes and Enzyme Mechanisms), Elsevier, pp 9-46; L. Mander and H.-W. Liu, Eds., 2010.
- Dris R, Gasperi J, Saad M, Mirande C, Tassin B: Synthetic fibers in atmospheric fallout: a source of microplastics in the environment? *Mar Pollut Bull* 2016, 104:290–293.
- Duncan, E.M., Broderick, A.C., Fuller, W.J., Galloway, T.S., Godfrey, M.H., Hamann, M., Limpus, C.J., Lindeque, P.K., Mayes, A.G., Omeyer, L.C. (2019). Microplastic ingestion ubiquitous in marine turtles. *Global Change Biology* 25, 744-752.
- Endo, S., and Koelmans, A.A., (2016). Sorption of hydrophobic organic compounds to plastics in the marine environment: equilibrium. In: Takada H, Karapanagioti HK (eds) *Hazardous chemicals associated with plastics in the marine environment*, Hdb Env Chem.

European Bioplastics, 2019. Bioplastics Materials.

E. Bioplastics, "FACT SHEET." [Online]. Available: www.europeanbioplastics.org/multimedia.

Fei, Y., Huang, S., Zhang, H., Tong, Y., Wen, D., Xia, X., Wang, H., Luo, Y., Barcelo, D., 2019. Response of soil enzyme activities and bacterial communities to the accumulation of microplastics in an acid cropped soil. *Sci. Total Environ.*, 135634.

FOCUS (2006) "Guidance Document on Estimating Persistence and Degradation Kinetics from Environmental Fate Studies on Pesticides in EU Registration" Report of the FOCUS Work Group on Degradation Kinetics, EC Document Reference Sanco/10058/2005 version 2.0, 434 pp Page

Gall, S.C., Thompson, R.C. (2015). The impact of debris on marine life. *Marine Pollution Bulletin* 92, 170-179.

Geyer, R., Jambeck, J.R., Law, K.L., 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* 3, e1700782.

Geyer, R., Jambeck, J.R., Law, K.L., 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* 3, 1700782.

Goldstein, M.C., Goodwin, D.S. (2013). Gooseneck barnacles (*Lepas* spp.) ingest microplastic debris in the North Pacific Subtropical Gyre. *PeerJ*, e184.

Hahladakis, J.N., Velis, C.A., Weber, R., Iacovidou, E., Purnell, P., 2018. An overview of chemical additives present in plastics: migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *J. Hazard. Mater.* 344, 179–199.

Hajighasemi M. et al., "Screening and Characterization of Novel Polyesterases from Environmental Metagenomes with High Hydrolytic Activity against Synthetic Polyesters," *Environ Sci Technol*, vol. 52, no. 21, pp. 12388–12401, Nov. 2018, doi:10.1021/acs.est.8b04252

He D, Luo Y, Lu S, Liu M, Song Y, Lei L: Microplastics in soils: analytical methods, pollution characteristics and ecological risks. *Trac Trends Anal Chem* 2018, 109:163–172.

Henderson, L., Green, C. (2020). Making sense of microplastics? Public understandings of plastic pollution. *Marine Pollution Bulletin* 152, 110908.

Hou, K., Shi, B., Liu, Y., Lu, C., Li, D., Du, Z., Li, B., Zhu, L., 2022. Toxicity evaluation of pyraclostrobin exposure in farmland soils and co-exposure with nZnO to *Eisenia fetida*. *J. Hazard. Mater.* 433, 128794.

- Huang, X.P., Yang, S., Li, B.X., Wang, A.P., Li, H., Li, X.H., Luo, J., Liu, F., Mu, W., 2021. Comparative toxicity of multiple exposure routes of pyraclostrobin in adult zebrafish (*Danio rerio*). *Sci. Total Environ.* 777, 145957
- Huang Y, Liu Q, Jia W, Yan C, Wang J: Agricultural plastic mulching as a source of microplastics in the terrestrial environment. *Environ Pollut* 2020, 260:114096.
- Huerta Lwanga, E., Thapa, B., Yang, X., Gertsen, H., Salanki, T., Geissen, V., Garbeva, P., 2018. Decay of low-density polyethylene by bacteria extracted from earthworm's guts: a potential for soil restoration. *Sci. Total Environ.* 624, 753–757.
- Hurley RR, Nizzetto L: Fate and occurrence of micro(nano) plastics in soils: knowledge gaps and possible risks. *Curr Opin Environ Sci Health* 2018, 1:6–11.
- Iannotti, G., Fair, N., Tempesta, M., Neibling, H., Hsieh, F.H., Mueller, R., 2018. *Studies on the Environmental Degradation of Starch-Based Plastics, Degradable Materials*. CRC Press, pp. 425e446.
- Jambeck, J., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T.R., Perryman, M., Andrady, A.L., Narayan, R., Law, K.L. (2015). Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science* 347, 768-771.
- Jamieson, A.J., Brooks, L., Reid, W.D., Pierney, S., Narayanaswamy, B.E., Linley, T. (2019) Microplastics and synthetic particles ingested by deep-sea amphipods in six of the deepest marine ecosystems on Earth. *Royal Society Open Science* 6, 180667.
- Joshi, J., Sharma, S., Guruprasad, K.N., 2014. Foliar application of PYR fungicide enhances the growth, rhizobial-nodule formation and nitrogenase activity insoybean (var. JS-335). *Pestic. Biochem. Physiol.* 114, 61 - 66.
- Kumar, N., Willis, A., Satbhai, K., Ramalingam, L., Schmitt, C., Moustaid-Moussa, N., Crago, J., 2020. Developmental toxicity in embryo-larval zebrafish (*Danio rerio*) exposed to strobilurin fungicides (azoxystrobin and pyraclostrobin. *Chemosphere* 241, 124980.
- Kuhn, S., van Franeker, J.A. (2020). Quantitative overview of marine debris ingested by marine megafauna. *Marine Pollution Bulletin* 151.
- Lebreton, L.C.M., van der Zwet, J., Damsteeg, J.-W., Slat, B., Andrady, A., Reisser, J. (2017). River plastic emissions to the world's oceans. *Nature Communications* 8, 15611.
- Lee B., Pometto A. L. Fratzke Iii, A., and Bailey T. B., "Biodegradation of Degradable

- Plastic Polyethylene by Phanerochaete and Streptomyces Species,” 1991.
- Li, J., Zhang, K., Zhang, H., (2018). Adsorption of antibiotics on microplastics. *Environ Pollut* 237, pp. 460–467.
- Li, H., Cao, F.J., Zhao, F., Yang, Y., Teng, M.M., Wang, C.J., Qiu, L.H., 2018. C. Zhang et al. / *Environmental Pollution* 255 (2019) 113164–7 Developmental toxicity, oxidative stress and immunotoxicity induced by three strobilurins (PYR, trifloxystrobin and picoxystrobin) in zebrafish embryos. *Chemosphere* 207, 781–790.
- Li, H., Zhao, F., Cao, F.J., Teng, M.M., Yang, Y., Qiu, L.H., 2019. Mitochondrial dysfunction-based cardiotoxicity and neurotoxicity induced by pyraclostrobin in zebrafish larvae. *Environ. Pollut.* 251, 203–211.
- Lili Tian, Cheng Jinjin, Rong Ji, Yini Ma and Xiangyang Yu, 2022. Microplastics in agricultural soils: sources, effects, and their fate. *Current Opinion in Environmental Science & Health* 2022, 25:100311.
- Lithner, D., Larsson, A., Dave, G. (2011). Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. *Science of the Total Environment* 409, 3309–3324.
- Liu J, Ma Y, Zhu D, Xia T, Qi Y, Yao Y, Guo X, Ji R, Chen W: Polystyrene nanoplastics-enhanced contaminant transport: role of irreversible adsorption in glassy polymeric domain. *Environ Sci Technol* 2018, 52:2677–2685.
- Liu Y, Shao H, Liu JN, Cao RZ, Shang EX, Liu SD, Li Y: Transport and transformation of microplastics and nanoplastics in the soil environment: a critical review. *Soil Use Manag* 2021:1–19.
- Lu, Y., Zhang, Y., Deng, Y., Jiang, W., Zhao, Y., Geng, J., Ding, L., Ren, H. (2016) Uptake and accumulation of polystyrene microplastics in zebrafish (*Danio rerio*) and toxic effects in liver. *Environmental Science and Technology* 50, 4054–4060.
- Lusher, A.L., McHugh, M., Thompson, R.C. (2013). Occurrence of microplastics in the gastrointestinal tract of pelagic and demersal fish from the English Channel. *Marine Pollution Bulletin* 67, 94–99.
- Lwanga EH, Gertsen H, Gooren H, Peters P, Salanki T, van der Ploeg M, Besseling E, Koelmans AA, Geissen V: Microplastics in the terrestrial ecosystem: implications for *Lumbricus terrestris* (Oligochaeta, Lumbricidae). *Environ Sci Technol* 2016, 50:2685–2691.
- Machado AAD, Lau CW, Kloas W, Bergmann J, Bacheher JB, Faltin E, Becker R, Gorlich AS, Rillig MC: Microplastics can change soil properties and affect plant

- performance. *Environ Sci Technol* 2019, 53:6044–6052.
- Magnin A., Pollet E., Phalip V., and Avérous L., “Evaluation of biological degradation of polyurethanes,” *Biotechnology Advances*, vol. 39. Elsevier Inc., Mar. 01, 2020. doi:10.1016/j.biotechadv.2019.107457.
- Maity, S., Pramanick, K., 2020. Perspectives and challenges of micro/nanoplastics induced toxicity with special reference to phytotoxicity. *Glob. Change Biol.* 26, 3241–3250.
- Mato, Y., Isobe, T., Takada, H., Kanehiro, H., Ohtake, C., Kaminuma, T., (2001). Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment. *Environ. Sci. Technol.* 35, p.318–324.
- Mengyun Jiang, Liyang Hu, Anxiang Lu, Gang Liang, Zuhong Lin, Tingting Zhang, Li Xu, Bingru Li, Wenwen Gong, (2020). Strong sorption of two fungicides onto biodegradable microplastics with emphasis on the negligible role of environmental factors. *Environmental Pollution* 267, 115496.
- Montazer Z, Najafi M. B. H., and Levin D. B., “Challenges with Verifying Microbial Degradation of Polyethylene,” *Polymers* 2020, Vol. 12, Page 123, vol. 12, no. 1, p. 123, Jan. 2020, doi: 10.3390/POLYM12010123
- Morrison, S.A., McMurry, S.T., Smith, L.M., Belden, J.B., 2013. Acute toxicity of PYR and trifloxystrobin to *Hyalella azteca*. *Environ. Toxicol. Chem.* 32, 1516 - 1525.
- Napper, I.E., Thompson, R.C., 2019. Environmental deterioration of biodegradable, oxo-biodegradable, compostable, and conventional plastic carrier bags in the sea, soil, and open-air over a 3-year period. *Environ. Sci. Technol.* 53, 4775 - 4783.
- Niranjana T. Prabhu and K. Prashantha, “A review on present status and future challenges of starch based polymer films and their composites in food packaging applications,” *Polym Compos*, vol. 39, no. 7, pp. 2499–2522, Jul. 2018, doi: 10.1002/PC.24236
- Pathak V. M. and Navneet, “Review on the current status of polymer degradation: a microbial approach,” *Bioresources and Bioprocessing*, vol. 4, no. 1. Springer, Dec. 01, 2017. doi: 10.1186/s40643-017-0145-9.
- Pedà, C., Caccamo, L., Fossi, M.C., Gai, F., Andaloro, F., Genovese, L., Perdichizzi, A., Romeo, T., Maricchiolo, G. (2016). Intestinal alterations in European sea bass *Dicentrarchus labrax* (Linnaeus, 1758) exposed to microplastics: Preliminary results. *Environmental Pollution* 212, 251-256.
- Pico, Y., Barcelo, D., 2019. Analysis and prevention of microplastics pollution in

water: current perspectives and future directions. ACS Omega 4, 6709e6719.

“Polyethylene (PE) - Properties, Uses & Application.”

<https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-plastic> (accessed Sep. 03, 2022).

Praveena, S.M., Hisham, M.A.F.I., Nafisyah, A.L., 2023. Microplastics pollution in agricultural farms soils: preliminary findings from tropical environment (Klang Valley, Malaysia). Environ. Monit. Assess. 195, 650.

Prata, J.C., Dias-Pereira, P., 2023. Microplastics in terrestrial domestic animals and human health: implications for food security and food safety and their role as sentinels. Animal.13, 661.

Provencher, J.F., Vermaire, J.C., Avery-Gomm, S., Braune, B.M., Mallory, M.L. (2018). Garbage in guano? Microplastic debris found in faecal precursors of seabirds known to ingest plastics. Science of the Total Environment 644, 1477-1484.

Rezaei M, Riksen MJPM, Sirjani E, Sameni A, Geissen V: Wind erosion as a driver for transport of light density microplastics. Sci Total Environ 2019, 669:273–28.

Rillig, M.C., de Souza Machado, A.A., Lehmann, A., Klumper, U., 2019. Evolutionary implications of microplastics for soil biota. Environ. Chem. 16, 3–7.

Rillig MC, Lehmann A, Machado AAD, Yang G: Microplastic effects on plants. New Phytol 2019, 223:1066–1070.

Rillig, M.C., Lehmann, A., 2020. Microplastic in terrestrial ecosystems. Science. 368, 1430–1431.

Ritter, L., Solomon, K.R., Forget, J., Stemeroff, M., O’Leary, C., (2007). Persistent organic pollutants. United Nations Environment Programme.

Rummel CD, Jahnke A, Gorokhova E, Kühnel D, SchmittJansen M: Impacts of biofilm formation on the fate and potential effects of microplastic in the aquatic environment. Environ Sci Technol Lett 2017, 4:258–267.

Rujnicsokele, M., Pilipovic, A., 2017. Challenges and opportunities of biodegradable plastics: a mini review. Waste Manag. Res. 35, 132 - 140.

Sanchez, W., Bender, C., Porcher, J.M. (2014). Wild gudgeons (*Gobio gobio*) from French rivers are contaminated by microplastics: preliminary study and first evidence. Environmental Research 128, 98-100.

- Setälä, O., Fleming-Lehtinen, V., Lehtiniemi, M. (2014). Ingestion and transfer of microplastics in the planktonic food web. *Environmental Pollution* 185, 77-83.
- Sintim, H.Y., Bandyopadhyay, S., English, M.E., Bary, A.I., DeBruyn, J.M., Schaeffer, S.M., Miles, C.A., Reganold, J.P., Flury, M., 2019. Impacts of biodegradable plastic mulches on soil health. *Agric. Ecosyst. Environ.* 273, 36–49.
- Song Fang, Weisong Yu, Chengliang Li, Yuedong Liu a, Jun Qiu, Fanyu Kong.(2019). Adsorption behavior of three triazole fungicides on polystyrene microplastics. *Science of the Total Environment* 691, 1119 – 1126.
- de Souza Machado, A.A., Lau, C.W., Till, J., Kloas, W., Lehmann, A., Becker, R., Rillig, M.C., 2018. Impacts of microplastics on the soil biophysical environment. *Environ. Sci. Technol.* 52, 9656–9665.
- de Souza Machado, A.A., Lau, C.W., Kloas, W., Bergmann, J., Bachelier, J.B., Faltin, E., Becker, R., Görlich, A.S., Rillig, M.C., 2019. Microplastics can change soil properties and affect plant performance. *Environ. Sci. Technol.* 53, 6044–6052.
- Steer, M., Cole, M., Thompson, R.C., Lindeque, P.K. (2017). Microplastic ingestion in fish larvae in the western English Channel. *Environmental Pollution* 226, 250-259.
- Sumarji S., Aqsho M. G. D, Basuki H. A., and Asrofi M., “Tensile Properties and Fracture Morphology of Polyethylene Terephthalate Mixed Rice Starch Particle Based Blend Composites,” *Material Science Research India*, vol. 17, no. Issue 1, pp. 47–53, May 2020, doi: 10.13005/MSRI/170107.
- Thompson, R.C., Olsen, Y., Mitchell, R.P., Davis, A., Rowland, S.J., John, A.W., McGonigle, D., Russell, A.E., 2004. Lost at sea: where is all the plastic? *Science*. 304, 838.
- Thompson, R.C., Moore, C.J., vom Saal, F.S., Swan, S.H., 2009. Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. B Biol. Sci.* 364, 2153–2166.
- Thomas, N.L., Clarke, J., McLauchlin, A.R., Patrick, S.G., 2012. Oxo-degradable plastics: degradation, environmental impact and recycling. *Waste Resour. Manag.* 163, 133e140.
- Tian, H., Kah, M., Kariman, K., 2019. Are nanoparticles a threat to mycorrhizal and rhizobial symbioses? *Front. Microbiol.* 10, 1660.
- Tuttle, A.H., Salazar, G., Cooper, E.M., Stapleton, H.M., Zylka, M.J., 2019. Choice of vehicle affects pyraclostrobin toxicity in mice. *Chemosphere* 218, 501–506.

USDA-NRCS 2012 Soil Health USDA Natural Resources Conservation Services, Washington, DC (2012), Accessed online July 2022
<http://www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/main/soils/health>

Verla, A.W., Enyoh, C.E., Verla, E.N., (2019). Microplastic–toxic chemical interaction: a review study on quantified levels, mechanism and implication. *SN Applied Sciences*.

Wan Y, Wu CX, Xue Q, Hui XMN: Effects of plastic contamination on water evaporation and desiccation cracking in soil. *Sci Total Environ* 2019, 654:576–582.

Wang C, Zhao J, Xing B: Environmental source, fate, and toxicity of microplastics. *J Hazard Mater* 2021, 407:124357.

Wang, F., Zhang, X., Zhang, S., Zhang, S., Sun, Y., 2020. Interactions of microplastics and cadmium on plant growth and arbuscular mycorrhizal fungal communities in an agricultural soil. *Chemosphere* 254, 126791.

Wang, F., Shih, K.M., Li, X.Y., (2015). The partition behavior of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanesulfonamide (FOSA) on microplastics. *Chemosphere*, 119 (2015), pp. 841-847.

Wang, J., Li, Y., Lu, L., Zheng, M., Zhang, X., Tian, H., Wang, W., Ru, S. (2019). Polystyrene microplastics cause tissue damages, sex-specific reproductive disruption and transgenerational effects in marine medaka (*Oryzias melastigma*). *Environmental Pollution* 254, 113024.

Wang, W., Li, K., Liu, Y., Lian, J., Hong, S., 2022. A system dynamics model analysis for policy impacts on green agriculture development: a case of the Sichuan Tibetan Area. *J. Clean. Prod.* 371, 133562

Walker, S., Rothman, R., 2020. Life cycle assessment of bio-based and fossil-based plastic: a review. *J. Clean. Prod.* 261, 121158.

Windsor, F.M., Tilley, R.M., Tyler, C.R., Ormerod, S.J. (2019b). Microplastic ingestion by riverine macroinvertebrates. *Science of the Total Environment* 646, 68-74.

Wright, S.L., Thompson, R.C., Galloway, T.S. (2013b). The physical impacts of microplastics on marine organisms: a review. *Environmental Pollution* 178, 483-492.

Wu, P., Huang, J., Zheng, Y., Yang, Y., Zhang, Y., He, F., Chen, H., Quan, G., Yan, J., Li, T., Gao, B., (2019). Environmental occurrences, fate, and impacts of microplastics. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 184, p. 109612.

- Wu, S.Y., Lei, L.L., Liu, M.T., Song, Y., Lu, S.B., Li, D., Shi, H.H., Raley-Susman, K.M., He, D.F., 2018. Single and mixture toxicity of strobilurin and SDHI fungicides to *Xenopus tropicalis* embryos. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 153, 8–15.
- Xiao, C.Q., Lang, M.F., Wu, R.R., Zhang, Z.M., Guo, X.T., 2023. A review of the distribution, characteristics and environmental fate of microplastics in different environments of China. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 261, 3.
- Yang, X., Bento, C.P.M., Chen, H., Zhang, H., Xue, S., Lwanga, E.H., Zomer, P., Ritsema, C.J., Geissen, V., 2018. Influence of microplastic addition on glyphosate decay and soil microbial activities in Chinese loess soil. *Environ. Pollut.* 242, 338–347.
- Yang, M.Y., Zhang, J.J., Zhang, J., Rashid, M., Zhong, G.H., Liu, J., 2018. The control effect of fungicide PYR against freckle disease of banana and its residue dynamics under field conditions. *J. Environ. Sci. Health B* 53, 615 – 621.
- Yu, Z.F., Song, S., Xu, X.L., Ma, Q., Lu, Y., 2021. Sources, migration, accumulation and influence of microplastics in terrestrial plant communities. *Environ. Exp. Bot.* 192, 1.
- Zhang B, Yang X, Chen L, Chao JY, Teng J, Wang Q: Microplastics in soils: a review of possible sources, analytical methods and ecological impacts. *J Chem Technol Biotechnol* 2020, 95:2052–2068.
- Zhang, C., Zhou, T.T., Zhu, L.S., Juhasz, A., Du, Z.K., Li, B., Wang, J., Wang, J.H., Sun, Y. A., 2019a. Response of soil microbes after direct contact with pyraclostrobin in fluvo-aquic soil. *Environ. Pollut.* 255, 113164.
- Zhang, F.Z., Wang, L., Zhou, L., Wu, D., Pan, H.J., Pan, C.P., 2012. Residue dynamics of pyraclostrobin in peanut and field soil by QuEChERS and LC-MS/MS. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 78, 116–122.
- Zhao, Z.X., Sun, R.X., Su, Y., Hu, J.Y., Liu, X.L., 2021. Fate, residues and dietary risk assessment of the fungicides epoxiconazole and pyraclostrobin in wheat in twelve different regions, China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 207, 111236.
- Zheng, J.J., Suh, S., 2019. Strategies to reduce the global carbon footprint of plastics. *Nat.Clim. Chang.* 9, 374–378.
- Zhou Y, Wang J, Zou M, Jia Z, Zhou S, Li Y: Microplastics in soils: a review of methods, occurrence, fate, transport, ecological and environmental risks. *Sci Total Environ* 2020, 748:141368.

Zhu, D., Chen, Q.-L., An, X.-L., Yang, X.-R., Christie, P., Ke, X., Wu, L.-H., Zhu, Y.-G., 2018. Exposure of soil collembolans to microplastics perturbs their gut microbiota and alters their isotopic composition. *Soil Biol. Biochem.* 116, 302–310.

Zhu, Y.-G., 2018. Exposure to nanoplastics disturbs the gut microbiome in the soil oligochaete *Enchytraeus crypticus*. *Environ. Pollut.* 239, 408–415.

Junyu Zhu, Guowen Dong, Fu Feng, Jing Ye, Ching-Hua Liao, Chih-Hung Wu, Sheng-Chung Chen, 2023. Microplastics in the soil environment: Focusing on the sources, its transformation and change in morphology. *Science of the Total Environment* 896, 165291.

Zylstra, E.R. (2013). Accumulation of wind-dispersed trash in desert environments. *Journal of Arid Environments* 89, 13-15.